

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19)世界知的所有権機関  
国際事務局



(43)国際公開日  
2005年9月22日 (22.09.2005)

PCT

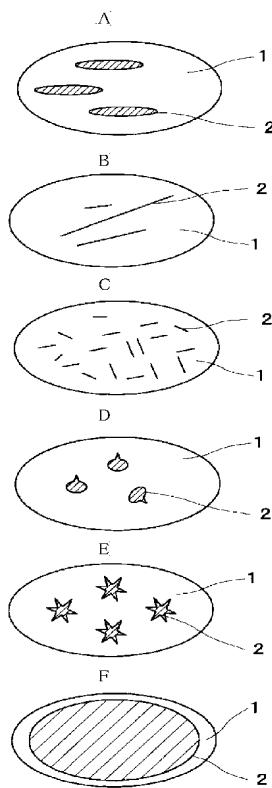
(10)国際公開番号  
WO 2005/087892 A1

- (51)国際特許分類<sup>7</sup>: C09K 11/00, 11/08, H05B 33/14
- (21)国際出願番号: PCT/JP2005/003747
- (22)国際出願日: 2005年3月4日 (04.03.2005)
- (25)国際出願の言語: 日本語
- (26)国際公開の言語: 日本語
- (30)優先権データ:  
特願2004-071283 2004年3月12日 (12.03.2004) JP  
特願2004-273735 2004年9月21日 (21.09.2004) JP  
特願2004-344709 2004年11月29日 (29.11.2004) JP
- (72)発明者: および  
(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 窪田俊一 (KUBOTA, Shunichi) [JP/JP]; 〒9800813 宮城県仙台市青葉区米ヶ袋2-3-3 8 Miyagi (JP). 伊藤武夫 (ITO, Takeo) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝知的財産部内 Tokyo (JP). 坂井和夫 (SAKAI, Kazuo) [JP/JP]; 〒6660015 兵庫県川西市小花2丁目23-2 富士色素株式会社内 Hyogo (JP).
- (74)代理人: 須山佐一 (SUYAMA, Saichi); 〒1010046 東京都千代田区神田多町2丁目1番地 神田東山ビル Tokyo (JP).
- (81)指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

/続葉有/

(54)Title: FIELD-EMISSION PHOSPHOR, ITS MANUFACTURING METHOD, AND FIELD-EMISSION DEVICE

(54)発明の名称: 電界発光蛍光体とその製造方法および電界発光素子



(57)Abstract: A field-emission phosphor comprising particles of a phosphor and particles of an electron-emitting material not originating from the atoms constituting the parent material of the phosphor and the activator. The particles of the electron-emitting material is contained inside the phosphor particles or included between phosphor particles in close contact with the phosphor particles. A field-emission device has a light-emitter layer containing the field-emission phosphor. Another field-emission device has a light-emitter layer containing particles of a phosphor and particles of an electron-emitting material composed of a conductive compound not originating from the atoms constituting the parent material of the phosphor and the activator. The proportion of the electron-emitting material to the light emitter layer is 1-75 weight%. A high-luminance efficiency and high-luminance field-emission device can be produced.

(57)要約: この電界発光蛍光体は、蛍光体の粒子と、蛍光体母体および付活剤を構成する原子に由来しない電子放出材の粒子とから成り、電子放出材粒子が蛍光体粒子の内部に含有され、あるいは蛍光体粒子間に密着して内包されている。電界発光素子は、この電界発光蛍光体を含む発光体層を備えている。また、別の電界発光素子は、蛍光体粒子と、蛍光体母体および付活剤を構成する原子に由来しない導電性化合物から成る電子放出材粒子を含む発光体層を備えており、発光体層に占める電子放出材の割合が1~75重量%となっている。発光効率が高く高輝度の電界発光素子が得られる。

WO 2005/087892 A1



DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,

BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

### 電界発光蛍光体とその製造方法および電界発光素子 技術分野

[0001] 本発明は、電界発光蛍光体とその製造方法に関する。また本発明は、電界発光蛍光体を用いた電界発光素子に関する。

#### 背景技術

[0002] エレクトロルミネセンス(EL)は、物質に電界(電場)を印加したときに生じる発光現象をいい、このような発光を生じる蛍光体(以下、電界発光蛍光体と示す。)は、近時、ディスプレイデバイス、あるいは液晶表示装置のバックライトなどの用途に使用されている。

[0003] 電界発光蛍光体としては、例えば、硫化亜鉛(ZnS)を母体とし、これに付活剤として銅を、共付活剤として塩素、臭素、ヨウ素およびアルミニウムから選ばれる少なくとも1種の元素を含有させた青緑色発光のものが知られている。

[0004] このような電界発光蛍光体の製造方法としては、以下に示す方法が知られている。すなわち、図17Aに示すように、蛍光体母体であるZnSの粉末51と酢酸銅などの銅含有化合物、およびアルカリ金属塩化物、アルカリ土類金属塩化物または塩化アンモニウムなど52を塩素源を兼ねた融剤(フラックス)として混和し、不活性ガスまたは硫化性ガス雰囲気中1000～1200°Cの高温で加熱する。こうして、上記融剤を溶融することによって、図17Bの(a)に拡大して示すように、発光中心であるCuとClをZnSのZn位とS位とにそれぞれ置換・導入し、同時にZnS粒子を焼結して、蛍光体に必要な25～50 μmの粒径に成長させる方法が知られている。ここで、Zn位に置換されたCuはアクセプターとなり、Clはドナーとなる。(例えば、特許文献1参照)

[0005] このようにして得られた電界発光蛍光体を、例えばヒマシ油のような誘電体中に混合・分散させて発光体層とともに、その両側に電極を配置し、その少なくとも一方を透明電極として、分散型電界発光素子が形成される。そして、電極間に所定の電圧、周波数(1000V、1kHz)の交流電圧を印加することにより、発光が得られる。

[0006] この電界発光蛍光体の発光は、以下に示す機構によるものと考えられる。図17Bの

(b)に拡大して示すように、Zn位に置換・導入されなかつた一部のCuは、ZnS結晶の転移、双晶界面のような線状もしくは面状の格子欠陥に沿つて、針状のCu<sub>2</sub>S(もしくはCu<sub>x</sub>S)53として析出する。Cu<sub>2</sub>Sは高導電性化合物であり、その電気伝導性はZnSよりも高い。

[0007] なお、このような電界発光用の蛍光体はCRT用の蛍光体と異なり、粒径が5～30μmと大きいえに、添加されるCu濃度が約0.1重量%と、CRT用蛍光体(約0.01重量%)に比べるとはるかに多くなっている。また、合成温度が、ZnSの閃亜鉛鉱型(低温相)～ウルツ鉱型(高温相)の転移温度である1020°Cよりも高く、立方晶(閃亜鉛鉱型)と六方晶(ウルツ鉱型)とが混在している。Cu<sub>2</sub>Sは転移や積層欠陥などの格子欠陥に沿つて析出するが、このような欠陥は立方晶と六方晶の界面に生じやすいので、前記した電界発光用の蛍光体はCu<sub>2</sub>S析出物が形成されやすい特徴を有している。透過型電子顕微鏡による観察でも、ZnSには閃亜鉛鉱型の(111)面を境界面とする双晶があり、この境界面上の端部などにCu<sub>2</sub>Sの析出物が見られる。析出物の直径は20～40nm程度である。

[0008] このようにCu<sub>2</sub>Sの針状析出物を含む蛍光体(ZnS:Cu、Cl)を挟み込んだ電極間に電圧をかけると、図18に示すように、高導電性化合物であるCu<sub>2</sub>S析出物の先端部分に電界が集中し、この高電界により、陽極に近い側の先端から電子が、陰極に近い側の先端からは正孔がそれぞれ蛍光体中に放出される。蛍光体中において、電子はドナー準位に、正孔はアクセプター準位に捕らえられる。電圧の極性が変わったとき、電子はドナー準位から飛び出して蛍光体粒子中をはしり、もう一方の先端部近くの正孔と再結合して発光を生じる。(例えば、非特許文献1、非特許文献2参照)

[0009] しかしながら、このような発光機構を有する従来の電界発光蛍光体においては、導電性の高い針状化合物であるCu<sub>2</sub>Sの析出が、出発原料組成、焼成温度、焼成時間、焼成雰囲気のような合成条件によって間接的に決定され、図17Cに示すように、析出物であるCu<sub>2</sub>S53の形状、析出濃度、分布状態などを直接制御することができなかつた。そのため、安定した高い発光効率を有する電界発光蛍光体を得ることが難しかつた。

- [0010] また、電界発光用の蛍光体として使用可能な蛍光体の種類が限られるため、発光効率、色度、寿命など、実用に向けての選択に限界があった。さらに、発光の始まる印加電圧、しきい電圧が高いため、駆動回路全体が高い耐圧性を有することが求められ、コスト的に高くつくという問題があった。
- [0011] また、電界発光蛍光体を発光体層として有する素子(以下、電界発光素子と示す。)には、大別して分散型と薄膜型と2種類の構造のものがあり、いずれの構造においても、電界発光蛍光体として、例えば、多量の硫化銅( $Cu_2S$ もしくは $Cu_xS$ )を母体であるZnSの結晶中に析出させた銅付活硫化亜鉛蛍光体(ZnS:Cu, Cl)が用いられる。
- [0012] 分散型電界発光素子は、電界発光蛍光体の粒子をシアノエチルセルロースのような高誘電体物質(有機バインダ)中に分散させた蛍光体材料により発光体層を形成し、この発光体層を、少なくとも片面側に絶縁高誘電体層を介して2つの電極層で挟み込んで構成される。そして、2つの電極層のうちで少なくとも一方を透明電極層として、電極層間に所定の電圧および周波数の交流電圧を印加することにより、発光が得られる。
- [0013] 薄膜型電界発光素子は、ガラス基板の上にITO透明電極層、第1絶縁層、電界発光体層、第2絶縁層、背面金属電極層が順に積層して形成された構造を有している。そして、電界発光体層は、マンガン付活硫化亜鉛蛍光体(ZnS:Mn)を蒸着するなどの方法により $1/10\mu m$ オーダーの厚さの薄膜状に形成されている。ITO透明電極層と背面金属電極層との間に100V程度の交流電圧を加え、電界発光体層に $2 \times 10^6 V/cm$ 程度の高電界を印加することにより、発光が得られる。(例えば、非特許文献3参照)
- [0014] しかしながら、従来からの分散型電界発光素子においては、使用可能な電界発光蛍光体が、銅を付活剤とする硫化亜鉛系のものに限られ、発光色が緑色などに限られていた。そのため、カラー(3色形)の電界発光素子を実用化することが難しかった。
- [0015] また、発光輝度が不十分であるため、利用範囲が限られていた。すなわち、良好な輝度を得るには、粒径 $30\mu m$ 程度の大粒径の蛍光体を使用し、厚さ $100\mu m$ 以上

の蛍光体層(発光体層)を形成する必要があり、またそのような発光体層でも最大輝度が $100\text{cd}\cdot\text{m}^2$ 前後と低いため、使用できる用途が限られていた。

[0016] さらに、薄膜型の電界発光素子においては、厚さ $0.5\mu\text{m}$ 程度の発光体層に高電界を印加するため、高輝度の発光を得ることができるが、薄膜状の電界発光体層の形成は蒸着などの方法によるため、成膜できる蛍光体の種類が限定された。したがって、発光色がオレンジ色などに限られ、実用化に向けての選択に限界があった。また、大画面の作成が難しいばかりでなく、コスト的に高くなるなどの問題があった。

特許文献1:特開平7-216353号公報

非特許文献1:Journal of the Electrochemical Society, 109, 1043-1049 (1962).

非特許文献2:Journal of the Electrochemical Society, 110, 733-748 (1963).

非特許文献3:T.Inoguti,M.Takeda,Y,Kakihara,Y.Nakata and M.Yoshida: '74SID Intern.Symposium Digest,84(1974)

## 発明の開示

[0017] 本発明は、このような問題を解決するためになされたもので、発光効率が高く、良好な色度をもち、長寿命な電界発光蛍光体とその製造方法、および電界発光蛍光体を用いた電界発光素子を提供することを目的とする。また、高輝度を有し、高歩留まり、低コストで大画面化が可能な電界発光素子を提供することを目的とする。さらに、各種の電子線励起蛍光体を容易に発光させることができるデバイス構造を提案し、かつ量産性に優れ、低コストで大画面化が可能な電界発光素子を提供することを目的とする。

[0018] 本発明の第1の発明は電界発光蛍光体であり、蛍光体の粒子と電子放出材の粒子とから成り、前記電子放出材の粒子が前記蛍光体の母体および付活剤を構成する原子に由来しないものであり、かつ該電子放出材粒子が前記蛍光体粒子の内部に含有され、あるいは前記蛍光体粒子間に密着して内包されていることを特徴とする。

[0019] 本発明の第2の発明は電界発光蛍光体の製造方法であり、蛍光体母体および付活剤を構成する元素または該元素を含有する化合物を含む蛍光体原料と、電子放出材の粒子とを混合する混合工程と、前記混合工程で得られた混合物を加熱して焼成することによって、蛍光体粒子とその内部に含有された前記電子放出材の粒子と

からなる電界発光蛍光体を得る焼成工程とを具備することを特徴とする。

- [0020] 本発明の第3の発明は電界発光蛍光体の製造方法であり、蛍光体母体および付活剤を構成する元素または該元素を含有する化合物を含む蛍光体原料を混合し、加熱して焼成することによって蛍光体粒子を得る工程と、前記工程で得られた蛍光体粒子と電子放出材の粒子とを混合する混合工程と、前記混合工程で得られた混合物を加熱して焼成することによって、蛍光体粒子とその内部に含有された前記電子放出材の粒子とからなる電界発光蛍光体を得る焼成工程とを具備することを特徴とする。
- [0021] 本発明の第4の発明は電界発光蛍光体の製造方法であり、蛍光体母体および付活剤を構成する元素または該元素を含有する化合物を含む蛍光体原料を混合し、加熱して焼成することによって蛍光体粒子を得る工程と、前記工程で得られた蛍光体粒子と電子放出材の粒子とを混合する混合工程と、前記混合工程で得られた混合物を、常温あるいは加熱しながら加圧処理することによって、前記蛍光体粒子をその粒子間に前記電子放出材粒子を内包させながら密着させる工程を具備することを特徴とする。
- [0022] 本発明の第5の発明は電界発光素子であり、前記した第1の発明の電界発光蛍光体を含む発光体層を具備することを特徴としている。
- [0023] 本発明の第6の発明は電界発光素子であり、蛍光体の粒子と、該蛍光体の母体および付活剤を構成する原子に由来しない電子放出材の粒子を含む発光体層を備えており、前記電子放出材が導電性化合物から成り、かつ前記発光体層に占める前記電子放出材の含有量の割合が、1ー75重量%であることを特徴とする。
- [0024] 本発明の第7の発明は電界発光素子であり、発光体層と、該発光層の両面に沿つてそれぞれ配設された第1および第2の電極層と、前記電極層間に電界を印加する手段を備え、
- [0025] 前記発光体層は、少なくとも1層の蛍光体層と、該蛍光体の母体および付活剤を構成する原子に由来しない電子放出材を含む少なくとも1層の電子放出源層が、積層して形成されたものであることを特徴とする。
- [0026] 本発明の電界発光蛍光体において、蛍光体の母体および付活剤を構成する原子

に由来しない電子放出材の粒子が、蛍光体粒子の内部に含有されあるいは蛍光体粒子間に密着して内包されているので、 $\text{Cu}_2\text{S}$ が自然発生的に形成された従来からの蛍光体に比べて、発光効率を向上させることができる。

- [0027] また、蛍光体母体がZnSに限定されないうえに、種々の電子放出性材料を選択することができ、かつそのような電子放出材を高い濃度で包含させることができるので、発光色、輝度、寿命、コストなど、さまざまなデバイス要求に対応することができ、発光効率が高く、良好な色度をもち、長寿命な電界発光蛍光体を得ることができる。
- [0028] さらに、この蛍光体を用いて発光体層を形成することによって、発光効率が高く高輝度の分散型電界発光素子を得ることができる。
- [0029] 本発明の電界発光素子においては、蛍光体がZnS系材料に限定されず、従来は発光が難しいとされていた蛍光体を電界印加により容易に発光させることができる。そして、発光色、輝度、寿命、コストなどさまざまなデバイス要求に対応し、発光効率が高く高輝度の電界発光素子を得ることができ、広範な用途を実現することができる。また、ドライ法(気相堆積法)によることなく、簡易な方法により発光層を形成することができるので、低コストで大面積の発光素子を得ることができる。

#### 図面の簡単な説明

- [0030] [図1A]第1の実施形態の電界発光蛍光体の構造を模式的に示す図である。  
[図1B]第1の実施形態の電界発光蛍光体の構造を模式的に示す図である。  
[図1C]第1の実施形態の電界発光蛍光体の構造を模式的に示す図である。  
[図1D]第1の実施形態の電界発光蛍光体の構造を模式的に示す図である。  
[図1E]第1の実施形態の電界発光蛍光体の構造を模式的に示す図である。  
[図1F]第1の実施形態の電界発光蛍光体の構造を模式的に示す図である。  
[図2]第2の実施形態の電界発光蛍光体の構造を模式的に示す図である。  
[図3A]第1および第2の実施形態に使用する電子放出材粒子の形状を示す図である。  
[図3B]第1および第2の実施形態に使用する電子放出材粒子の形状を示す図である。  
[図4]第1の実施形態の電界発光蛍光体を製造するための第1の方法を説明するた

めの図である。

[図5]第1の実施形態の電界発光蛍光体を製造するための第2の方法を説明するための図である。

[図6]第1の実施形態の電界発光蛍光体を製造するための第3の方法を説明するための図である。

[図7]第1の実施形態の電界発光蛍光体の製造において、発光効率を上げるための別 の方法を説明するための図である。

[図8]第2の実施形態の電界発光蛍光体を製造するための方法を説明するための図である。

[図9]第3の実施形態である単色形(モノクローム)の分散型電界発光素子の構造を示す斜視断面図である。

[図10]第4の実施形態である3色形の分散型電界発光素子の構造を示す斜視断面図である。

[図11]第5の実施形態である分散型電界発光素子の構造を模式的に示す断面図である。

[図12]第6の実施形態である薄膜型電界発光素子の構造を模式的に示す断面図である。

[図13]第7の実施形態の電界発光素子を模式的に示す断面図である。

[図14]第7の実施形態において、電子放出材として必要な特性を表す図である。

[図15]第8の実施形態である薄膜型電界発光素子の構造を模式的に示す断面図である。

[図16]第9の実施形態である薄膜型電界発光素子の別の構造を模式的に示す断面図である。

[図17A]従来の電界発光蛍光体の製造方法を説明するための図である。

[図17B]従来の電界発光蛍光体の製造方法を説明するための図である。

[図17C]従来の電界発光蛍光体の製造方法を説明するための図である。

[図18]従来の電界発光蛍光体における発光機構を説明するための図である。

発明を実施するための最良の形態

[0031] 次に、本発明の好適な実施の形態について説明する。なお、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

[0032] 本発明の第1の実施形態の電界発光蛍光体は、図1A～図1Fにそれぞれ示すように、蛍光体の粒子1と電子放出材の粒子2とから成り、電子放出材の粒子2が蛍光体の母体および付活剤を構成する原子に由来しないものであり、かつこの電子放出材粒子2が蛍光体粒子1の内部に含有されている。また、第2の実施形態の電界発光蛍光体は、図2に示すように、蛍光体の母体および付活剤を構成する原子に由来しない電子放出材の粒子2が、蛍光体粒子1間に密着して内包されている。

[0033] 第1および第2の実施形態に使用される蛍光体としては、公知の蛍光体を挙げることができる。例えば、青緑の発光色を有するZnS:Cuだけでなく、高効率で鮮やかな発光を示す $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ や、高い色純度の緑発光を示す $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 、高効率の青発光を示すZnS:Agなどを使用することができ、発光色、輝度、寿命、コストなどの種々の要求に対応することができる。実施形態に使用することができる蛍光体を、蛍光体母体および付活剤の原料とともに表1に示す。

[0034] [表1]

	蛍光体母体原料	付活剤原料	蛍光体
①	ZnO, SiO <sub>2</sub>	MnCO <sub>3</sub>	Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> :Mn
②	ZnO, GeO <sub>2</sub>	MnCO <sub>3</sub>	Zn <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub> :Mn
③	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu
④	ZnS	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	ZnS:Cu
⑤	ZnS	AgNO <sub>3</sub>	ZnS:Ag
⑥	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , S	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S:Eu
⑦	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> :Eu
⑧	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu
⑨	MgO, Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Eu

[0035] 蛍光体粒子の粒径(平均粒径)は、1nm～100μmとし、より好ましくは100nm～30μmとする。蛍光体粒子の粒径が100μmを超えると、しきい電圧の上昇を招き、また粒径が1nm未満では、発光効率が大幅に低下してしまう。

[0036] 第1および第2の実施形態に使用される電子放出材は、10<sup>7</sup>Ω·cm以下、好ましくは10<sup>4</sup>Ω·cm以下、より好ましくは10<sup>0</sup>Ω·cm(1Ω·cm)以下の電気抵抗値を有している。電子放出材の電気抵抗値が10<sup>7</sup>Ω·cmより高い場合には、十分な電子放出能を持たず、蛍光体の発光を生じさせることができない。電気抵抗値が低いほど好まし

いが、以下に示すように、電子放出材の粒子形状によっても電子放出能は大きく影響を受ける。

- [0037] 電子放出材粒子2の形状は、図3Aに示すように、長径(L)と短径(D)の比であるアスペクト比( $L/D$ )が1.5以上、より好ましくは2以上であることが望ましい。アスペクト比が大きいものほど電子放出能が高くなるが、図3Bに示すように、形状が概ね(見かけ上)球状でアスペクト比が1であっても、後述するように、数nm程度の微細な突起や欠損部があれば、それらの端部である先鋒部から十分に電子を放出することができる。さらに、電子放出材粒子2の粒径は、前記した蛍光体粒子1の粒径を超えない大きさとすることが好ましい。
- [0038] 本発明の実施形態に使用することができる電子放出材の種類とそれらの特性を、表2に示す。電子放出材粒子2としては、特に単層型あるいは多層型のカーボンナノチューブ(CNT)を使用することが望ましい。各種の金属粒子も好適するが、特にMo、W、Au、Ag、Pdなどの仕事関数が低い金属の粒子を使用することが好ましい。また、ATOやITOのような導電性酸化物、およびこれらの導電性酸化物で被覆された酸化チタン( $TiO_2$ )などの複合導電性酸化物も使用することができる。

[0039] [表2]

No	材料名	特 性			粒径ほか(μm)
		粉体抵抗 Ω/cm	形状	性状	
1-(1)	CNT 単層型*1	0.1 以下	針状 (アスペクト比=10000)	径..0.001	長さ..10
	CNT 単層型	0.1 以下	針状 (アスペクト比=1000)	径..0.001	長さ..1
	CNT 多層型*2	0.1 以下	針状 (アスペクト比=10)	径..0.005	長さ..0.05
	CNT 多層型	0.1 以下	針状 (アスペクト比=2000)	径..0.005	長さ..10
	多層型	0.1 以下	針状 (アスペクト比=200)	径..0.05	長さ..10
	多層型	0.1 以下	針状 (アスペクト比=20)	径..0.05	長さ..1
2-(1)	針状導電性酸化チタン*3	2-60	針状(アスペクト比=10-25)	径..0.2	長さ..2-5
	導電性酸化チタン	2-30	球状	0.03-0.3	
3	グラファイト	1 以下	針状(アスペクト比=10-25)	幅..0.1-50	厚み..0.01-10
4-(1)	Ni	0.1 以下	板片状	幅..0.1-50	厚み..0.01-10
-2)	Cu	0.1 以下	板片状	幅..0.1-50	厚み..0.01-10
-3)	Al	0.1 以下	板片状	幅..0.1-50	厚み..0.01-10
-4)	K2O·nTiO2	0.1 以下	板片状	幅..0.1-50	厚み..0.01-10
5-(1)	Cu-Al	0.1 以下	不規則型	0.1-50	
-2)	Mg-Al	0.1 以下	不規則型	0.1-50	
-3)	Cr	0.1 以下	不規則型	0.1-50	
-4)	Co	0.1 以下	不規則型	0.1-50	
6-(1)	ATO	0.1 以下	球状	0.01-10	
-2)	TTO	0.1 以下	球状	0.01-10	
-3)	ZnO	0.1 以下	球状	0.01-10	
-4)	MgIn2O3	0.1 以下	球状	0.01-10	
-5)	CdGa2O4	0.1 以下	球状	0.01-10	
-6)	Cu-Sn	0.1 以下	球状	0.01-10	
-7)	Zn	0.1 以下	球状	0.01-10	
-8)	As	0.1 以下	球状	0.01-10	
-9)	W	0.1 以下	球状	0.01-10	
-10)	Sp	0.1 以下	球状	0.01-10	
-11)	Au	0.1 以下	球状	0.01-10	
-12)	Mo	0.1 以下	球状	0.01-10	

- \* 1 単原子層が円筒状に丸まって閉じた中空チューブ  
(1-5nm X 100 μm Max)  
\* 2 数10層のグラファイト層が積層した中空チューブ  
(4-50nm X 数10 μm)  
\* 3 SbドープSnO<sub>2</sub>を表面に被覆

[0040] 第1の実施形態の電界発光蛍光体では、蛍光体粒子1と電子放出材粒子2とを組み合わせることによって、図1Aに示す構造以外に、図1B～図1Fに示す種々の構造を探ることができる。図1Bは、特にアスペクト比の大きい針状の電子放出材粒子2が蛍光体粒子1の内部に分散して含有されている構造、図1Cは、粒径の小さい微細な電子放出材粒子2が分散して含有されている構造、図1Dは、部分的に突起を有する

球状の電子放出材粒子2が含有されている構造、図1Eは、外周に多数の突起を有する電子放出材粒子2が含有されている構造、図1Fは、蛍光体粒子1に近い大きさを有する巨大な電子放出材粒子2が蛍光体粒子1内に包含されている構造をそれぞれ示す。これらの構造を組み合わせた構造も可能である。

- [0041] 発光蛍光体全体に対する電子放出材粒子2の含有比率は、0. 00001～50重量%とすることが好ましく、より好ましくは0. 0001～20重量%さらに好ましくは0. 0001～5重量%とする。電子放出材粒子2の含有比率が50重量%より大きい場合には、発光部となる蛍光体部分が相対的に少なくなりすぎるばかりでなく、着色した電子放出材粒子2による光吸収のため、発光効率の低下を生じる場合がある。また、電子放出材粒子2の含有比率が0. 00001重量%未満では、電子の放出が少なくなりすぎるため、輝度低下やしきい電圧の上昇が生じる。
- [0042] なお、電子放出材粒子2が蛍光体粒子1に完全に内包される構造の電界発光蛍光体(図1A～図1Fに示す。)、あるいは後述する第3の方法で製造された最外層に蛍光体被覆層を有する電界発光蛍光体においては、電子放出材粒子2の含有比率の上限が限りなく100重量%に近い値(例えば99. 999%)であってもよい。しかし、電子放出材粒子2が蛍光体粒子1に完全には内包されず、その一部が表面から突き出した構造の電界発光蛍光体、あるいは電子放出材粒子2が蛍光体粒子1間に密着して内包された構造の電界発光蛍光体(図2に示す。)では、電子放出材粒子2の体色による蛍光体からの発光の吸収が生じるばかりでなく、電子放出材粒子2が白色などであって発光吸収がほとんど起こらない場合でも、含有比率の増大とともに発光の生じる蛍光体表面の面積が減少するので、含有比率の上限値を100重量%に近い値とすることは好ましくない。
- [0043] 第1の実施形態の電界発光蛍光体は、例えば、以下に示す方法により製造される。
- [0044] 第1の方法では、図4に示すように、まず、蛍光体母体を構成する元素を含む材料(以下、コア材と示す。)3と付活剤の元素を含有する材料(以下、付活剤原料と示す。)4とからなる蛍光体原料に、所定量の電子放出材粒子2を添加し、さらに必要に応じて塩化カリウムや塩化マグネシウムなどのフラックス(図示を省略。)を添加し、これらを湿式で混合する。具体的には、イオン交換水に蛍光体原料を分散させてスラリー

状とし、これに電子放出材粒子およびフラックスを添加し搅拌機で混合した後、スラリーを乾燥容器に移し、乾燥機で乾燥させる。なお、乾式で混合することもできる。

- [0045] 次に、蛍光体原料と電子放出材粒子2との混合物を、石英るつぼなどの耐熱容器に充填し、目的とする蛍光体を得るための条件(雰囲気、温度、時間)で加熱し焼成する。その後、得られた焼成物をイオン交換水(脱イオン水)などで洗浄し乾燥した後、必要に応じて、粗大粒子を除去するための篩別などを実施することによって、蛍光体粒子1の内部に電子放出材粒子2が分散して含有された電界発光蛍光体を得ることができる。
- [0046] 電子放出材がコア材3と付活剤原料4との反応を阻害するような場合には、以下に示す製造方法を探ることができる。
- [0047] 第2の方法では、図5に示すように、まずコア材3と付活剤原料4とを混合し、加熱して焼成することによって蛍光体粒子1を得た後、得られた蛍光体粒子1に所定量の電子放出材粒子2を添加し、これらを湿式で混合し乾燥し、あるいは乾式で混合する。
- [0048] 次いで、これらの混合物を石英るつぼなどの耐熱容器に充填し、蛍光体を得るための通常の条件で再び加熱し焼成した後、得られた焼成物を洗浄し乾燥することによって、蛍光体粒子1の内部に電子放出材粒子2が分散して含有された電界発光蛍光体を得ることができる。
- [0049] さらに、これら第1および第2の方法で得られた電界発光蛍光体では、電子放出材粒子2が蛍光体粒子1の内部に完全に包含されず、その一部が蛍光体粒子1の表面から突き出してしまうことがある。そして、このような電子放出材粒子2の露出部分は蛍光体の発光に関与しないため、発光効率が悪くなるが、以下に示す方法によれば、発光効率の低下を防ぎより発光効率の高い電界発光蛍光体を得ることができる。
- [0050] すなわち、第3の方法では、図6に示すように、第1の方法あるいは第2の方法で得られた電界発光蛍光体の粒子5に、さらにコア材3と付活剤原料4とを添加して混合し、加熱して焼成することにより、最外層に蛍光体からなる被覆層6を有する電界発光蛍光体を得ることができる。
- [0051] また、前記した電子放出材粒子の露出による発光効率の低下を防止するために、図7に示すように、電子放出材粒子2の蛍光体粒子1の表面から突出した部分2aを、

酸またはアルカリによって溶解する方法を探ることができる。

- [0052] 第2の実施形態の電界発光蛍光体は、以下に示すようにして製造することができる。すなわち、第4の方法では、図8に示すように、通常の方法で製造された蛍光体粒子1と電子放出材粒子2とを混合した後、混合物を常温で加圧処理するか、あるいは加熱しながら加圧処理することによって、蛍光体粒子1をその粒子間に電子放出材粒子2を内包させながら密着させる。こうして、電子放出材粒子2の発光に関する寄与を増大させ、発光効率の良好な電界発光蛍光体を得ることができる。
- [0053] このように製造される第1および第2の実施形態の電界発光蛍光体においては、コア材3および付活剤原料4に由来しない電子放出材の粒子2が蛍光体粒子1の内部に含有され、あるいは蛍光体粒子1間に密着して内包されているので、交流電場が印加されたとき、電子放出材粒子2の端部から電子の放出が行われ、接する蛍光体を励起して発光を効率的に生じさせることができる。そして、 $Cu_2S$ のような電子放出性の物質が自然発生的に形成された従来の蛍光体に比べて、発光効率の向上が可能である。
- [0054] 次に、こうして製造される電界発光蛍光体を含む発光体層を備えた電界発光素子について説明する。
- [0055] 第1および第2の実施形態の電界発光蛍光体は、例えば第3の実施形態である有機分散型電界発光素子の発光体層に用いられる。
- [0056] 図9は単色形(モノクローム)分散型電界発光素子を示し、前記した第1または第2の実施形態の電界発光蛍光体を、シアノエチルセルロースのような高誘電率を有する有機高分子バインダ(有機誘電体)中に分散させた発光体層7を有している。
- [0057] 発光体層7の一方の主面には、ガラス基板やポリエステル(PET)フィルムのような透明基板8上に、ITO膜や $SnO_2$ 膜などの透明電極層9がスパッタ法、CVD法、印刷法などにより形成された透明電極基板が配置されている。なお、この透明電極基板は、透明電極層9が発光体層7と接するように配置されている。
- [0058] また、発光体層7の他方の主面には、 $TiO_2$ やチタン酸バリウム( $BaTiO_3$ )などの高誘電率の微粒子からなる誘電体層10が積層して形成され、その上にAl箔のような金属箔あるいは金属膜からなる背面電極層11が配置されている。さらに、背面電極層

11の上にシール板12が設けられ、これら全体を例えば熱圧着することによって、有機分散型電界発光素子が構成されている。なお、図示を省略したが、透明電極層9および背面電極層11からはそれぞれ電極が引き出されており、これら電極から発光体層7に交流電圧が印加されるように構成されている。

- [0059] 図10は、第4の実施形態である3色形の有機分散型電界発光素子を示す。この分散型電界発光素子においては、透明基板8上にITO膜などの透明電極層9が所定のピッチでストライプ状に形成されている。そして、このような透明電極層9上の対応する位置に、前記した実施形態の電界発光蛍光体を高誘電率を有する有機高分子バインダ中に分散させた発光体層7が、印刷法などにより形成されている。そして、青、緑、赤の3色の発光体層7B, 7G, 7Rは、各色が順に繰り返して配置されている。
- [0060] また、これらの発光体層7の上に、チタン酸バリウムなどの高誘電率の微粒子からなる誘電体層10が設けられ、その上に金属箔あるいは金属膜からなる背面電極層11が形成されている。背面電極層11はストライプ状に形成され、前面電極である透明電極層9に交差するように配置されている。さらにその上にシール板12が設けられ、全体が例えば熱圧着されて有機分散型電界発光素子が構成されている。
- [0061] 背面電極層11と透明電極層9との間に高電圧を印加することにより、発光が得られる。そして、電圧印加を駆動回路により制御し、背面電極層11と透明電極層9とが交差する位置の発光体層7に交流電圧を印加し、青、緑、赤の各色の発光体層7B, 7G, 7Rをそれぞれ独立して発光させることにより、カラー画像を表示することができる。
- [0062] 本発明の第5の実施形態は分散型電界発光素子であり、図11に示すように、蛍光体の粒子21と、導電性化合物から成る電子放出材の粒子22をそれぞれ含む発光体層23を、両面側にそれぞれ絶縁層24を介し、2つの電極層25で挟み込んだ構造を有する。絶縁層24は、発光体層23の片面側にだけ設けてよい。また、絶縁層24とともに誘電体層を設けることもできる。
- [0063] 第5の実施形態の電界発光素子において、電子放出材の粒子22は、発光体層23に含有される蛍光体の母体および付活剤を構成する原子に由来しないものであり、蛍光体粒子21の外周に密着して配置され、あるいは蛍光体粒子21の間に密接して

填め込まれている。そして、この電子放出材の含有量の発光体層全体に占める割合は、1～75重量%の範囲になっている。

- [0064] 電子放出材の粒子22は、必ずしも蛍光体粒子21の周りに均一に付着している必要はなく、部分的に偏在していたり、あるいは蛍光体粒子21間に凝集して存在していてもよい。発光体層23を形成するには、通常の方法で製造された蛍光体粒子21と電子放出材粒子22とを混合した後、混合物を電極層25の間で挟み込み、常温で加圧処理する方法を探ることができる。また、蛍光体粒子21から成る薄層と電子放出材粒子22から成る薄層を交互に積層する方法を探ることもできる。スプレードライ法などで、蛍光体粒子21の周りに電子放出材粒子22を付着させる方法を探ることができ、反対に電子放出材粒子2の周りに蛍光体粒子21を付着させたものを、発光体層23として形成してもよい。
- [0065] 第5の実施形態に使用される蛍光体としては、公知の蛍光体を挙げることができる。例えば、緑色の発光を示すZnS:CuやZn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn、高効率の青色発光を示すZnS:Ag、BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu、赤色発光を示すY<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:EuやY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Euなどを使用することができ、発光色、輝度、寿命、コストなどの種々の要求に対応することができる。
- [0066] 蛍光体粒子21の粒径(平均粒径)は1nm～100μmとし、より好ましくは10nm～30μmとする。蛍光体粒子21の平均粒径が100μmを超えると、しきい電圧の上昇を招き、また平均粒径が1nm未満では、発光効率が大幅に低下してしまう。
- [0067] 第5の実施形態に使用される電子放出材は、10<sup>7</sup>Ω・cm以下、好ましくは10<sup>4</sup>Ω・cm以下、より好ましくは10<sup>0</sup>Ω・cm(1Ω・cm)以下の電気抵抗値を有する導電性化合物から構成される。電子放出材の電気抵抗値が10<sup>7</sup>Ω・cmより高い場合には、十分な電子放出能を持たず、蛍光体の発光を生じさせることが難しい。
- [0068] このような導電性化合物としては、ATOやITOのような導電性酸化物、およびこれらの導電性酸化物で被覆された酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)などの複合導電性酸化物などが挙げられる。また、酸化亜鉛(ZnO)や酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)、硫化銅(Cu<sub>2</sub>S)、などを使用することもできる。さらに、体色が黒であるための配合量の限界が存在するが、少量であれば、単層型あるいは多層型のカーボンナノチューブ(CNT)を使用することも可能である。

- [0069] このような電子放出材の粒子形状は、特に限定されない。針状であっても球状であってもよい。また、外周面に微細な突起や欠損部があつてもなくとも、十分な電子放出が可能である。
- [0070] 電子放出材粒子22の含有割合は、使用する電子放出材と蛍光体の種類および粒径により大きく異なってくるが、発光体層23(蛍光体層)中の含有量が1～75重量%の範囲とすることが好ましい。より好ましい範囲は5～50重量%である。電子放出材粒子22の含有割合が75重量%より大きい場合には、発光部となる蛍光体部分が相対的に少なくなりすぎるため、発光効率が低下する。また、着色した電子放出材粒子22による光吸収のため、発光効率の低下を生じる場合がある。反対に1重量%未満では、電子の放出が少なくなりすぎるため、輝度の低下やしきい電圧の上昇を生じ好ましくない。
- [0071] さらに、第5の実施形態において、蛍光体粒子21と電子放出材粒子22を含む発光体層23の厚さは、発光輝度および発光開始電圧を決定する重要な要素であり、蛍光体粒子21の平均粒径に対して1～100倍とすることが好ましく、より好ましくは1.5～20倍の厚さとする。発光を生じるためには、電界がかかる厚さ方向で、蛍光体粒子21間に電子放出材粒子22が介在していなければならず、発光体層23の厚さが薄すぎると、その介在状態が少なく、発光が生じない。反対に厚すぎる場合には、発光開始電圧が高くなり過ぎるばかりでなく、光の取り出し効率が低下するため、輝度が低くなり好ましくない。
- [0072] 蛍光体粒子21の平均粒径が小さくなるほど、膜厚を厚くすることなく、電子放出材粒子22を十分に介在させることができるようになるため、蛍光体への十分な電圧印加との両立が可能になる。そのため、発光輝度を高くすることができます。しかし、あまりに小さくすると、蛍光体そのものの発光効率が低下する傾向にあるが、それらは、蛍光体によって異なる。したがって、蛍光体粒子21の平均粒径の最適値は、各々の蛍光体の種類により異なるものとなる。
- [0073] 第5の実施形態の電界発光素子においては、蛍光体の粒子21と、その母体および付活剤に由来しない導電性化合物から成る電子放出材の粒子22をそれぞれ含む発光体層23が、絶縁層24を介して2つの電極層25の間に挟み込まれた構造を有し

ているので、電極層25間に交流電界が印加されると、詳細なメカニズムは明らかではないが、電子放出材粒子22の一部(例えば、端部)から電子が放出され、近傍の蛍光体を励起して発光を生じさせる。こうして、従来は発光が難しいとされていた各種の蛍光体を、電界印加により容易に発光させることができ、発光色、輝度、寿命、コストなどさまざまなデバイス要求に対応し、発光効率が高く高輝度の電界発光素子を得ることができる。

- [0074] 本発明は、分散型電界発光素子だけでなく、前記した発光体層を薄膜型電界発光素子として適用することも可能である。すなわち、第6の実施形態は薄膜型電界発光素子であり、図12に示すように、ガラス基板(図示を省略。)の上にITO透明電極層26、第1絶縁層27、薄膜状の電界発光体層28、第2絶縁層29、背面金属電極層30が順に積層して形成された構造を有している。電界発光体層28は薄膜状に形成されており、蛍光体粒子から成る蛍光体層31中に前記した導電性化合物から成る電子放出材粒子22が含有されて構成されている。このような構造の電界発光素子においても、低い電圧で高輝度を実現することができる。
- [0075] 第5の実施形態の電界発光素子の構造を、単色形(モノクローム)分散型電界発光素子を例に挙げてさらに詳しく説明する。
- [0076] この電界発光素子では、蛍光体の粒子と、導電性化合物から成る電子放出材の粒子をそれぞれ含む発光体層の一方の主面に、透明電極基板が配置されている。透明電極基板は、ガラス基板やポリエステル(PET)フィルムのような透明基板上に、ITO膜や $\text{SnO}_2$ 膜などの透明電極層がスパッタ法、CVD法、印刷法などにより形成された構造を有し、透明電極層が発光体層と接するように配置されている。透明電極層と発光体層との間には、シアノエチルセルロースのような高誘電率絶縁層を介挿することができる。
- [0077] また、発光体層の他方の主面には、 $\text{TiO}_2$ やチタン酸バリウム( $\text{BaTiO}_3$ )などの高誘電率の微粒子からなる絶縁誘電体層が積層して形成され、その上にAl箔のような金属箔あるいは金属膜からなる背面電極層が配置されている。さらに、背面電極層の上にシール板が設けられ、これら全体を例えば熱圧着することによって、電界発光素子が構成されている。そして、透明電極層および背面電極層からそれぞれ電極が引

き出されており、これら電極から発光体層に交流電圧が印加されるように構成されている。

- [0078] 本発明の第7の実施形態は、図13に示すように、蛍光体層41と電子放出材層42からなる発光体層43を、両面側にシアノエチルセルロース層のような絶縁層44を介して、2つの電極層(例えば、ITO電極層)45により挟み込んだ構造を有する。蛍光体層41は蛍光体粒子41aから構成される。絶縁層44は、発光体層43の片面側にだけ設けてもよいし、低電圧仕様においては設けなくてもよい。また、絶縁層44とともに誘電体層を設けることもできる。なお、符号46は、ガラス基板のような基板を示す。
- [0079] 第7の実施形態の電界発光素子において、電子放出材層42は蛍光体層41と接触して設けられている。電子放出材層42と蛍光体層41との界面において、電子放出材から電子が放出され、蛍光体を励起する。電子放出材から十分なエネルギーを持った電子が放出されるためには、電子放出材が所定の電気抵抗値を有し、かつ電子放出材層42が所定の表面形状を有することが必要であることが、本発明者らが行った実験からわかった。
- [0080] 電子放出材として各種の材料を使用し、それらの特性と発光との関係について調べた実験を、以下に記載する。この実験では、蛍光体として平均粒径 $5\text{ }\mu\text{m}$ の銅およびアルミニウム付活硫化亜鉛蛍光体(ZnS:Cu, Al)を使用し、厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ の蛍光体層を形成した。また、電子放出材としては、ITO、ATO、電気良導体であるCu粉体やAu膜、AlやGaなどをドープして導電処理を施した導電性ZnO膜、導電処理なしのZnO膜などを使用し、第1の実施形態に示す構造の電界発光素子を作成した。
- [0081] 得られた電界発光素子に同一の条件で電圧を印加し、発光の良否とそのしきい電圧を調べ、総合的に判定を行った。結果を表3に示す。発光の判定において、発光が良好であるものから順に○△○△の印を付け、発光が得られない場合に×を付けた。なお、蛍光体層の形成および電子放出材層の形成は、粒子塗布により行ったが、蒸着法やスパッタリング法、化学的気相堆積(CVD)法などの各種の気相堆積法により行っても、同様の結果が得られることも確認した。
- [0082] [表3]

試料NO.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
電子放出材 電気抵抗値 (Ω・cm)	ITO	ITO	ITO	ATO	ZnO	ZnO	ZnO	ZnO	微粒子ZnO	ZnO	Cu粉	金膜
電子放出材の 物理性	10 <sup>0</sup>	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>1</sup>	50	10 <sup>3</sup>	10 <sup>7</sup>	10 <sup>10</sup>	10 <sup>9</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>
粒径(μm)	0.01	1	10	60	0.05	0.01	1	10	0.01	0.5	0.01	0.5
印加電圧 (V)	500	350	180	100	50	10	○	△	×	×	×	×
総合判定	◎	○	△	×	○	○	○	○	△	×	×	×

[0083] 実験結果を、電子放出材の粒径に相当する電子放出材層の表面凹凸と、電子放

出材の電気抵抗値(体積固有抵抗)とを関連させることによりまとめたものを、図14に示す。ここで、表面凹凸は、凹部の深さの2倍と凸部のピッチの平均値により定義されるものとする。また図14において、◎は印加電圧10V以下でも良く光ることを、○は印加電圧100V以下で光ることを、△は印加電圧400V前後で発光することをそれぞれ示し、×は印加電圧500Vでも発光が得られないことを示している。図14において、斜線で示す範囲にあるもので発光を確認することができた。

- [0084] この実験結果から、以下に示す発光のメカニズムが考察される。すなわち、電界がかかると、電子放出材層の凸部に電界集中が発生して電子放出が行われ、この電子により蛍光体が発光するものと思われる。電子放出材層に凹凸が少なければ、電界集中が少なくなり蛍光体の発光には至らないため、電子放出材層には所定の大きさ以下の微細な表面凹凸が必要である。加えて、電子放出材が所定の範囲の電気抵抗値(体積固有抵抗)を有することが必要である。電気抵抗値が低すぎると、放出電子のエネルギーが不足するため、蛍光体を発光させることができず、逆に高すぎると電子放出が行われない。
- [0085] すなわち、電子放出材層が $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の表面凹凸を有し、かつ電気抵抗値(体積固有抵抗)が $10^8\Omega\cdot\text{cm}\sim 10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$ である電子放出材を用いることで、良好な発光が得られる。
- [0086] 使用可能な電子放出材としては、実験に使用されたATO、ITO、導電性ZnOのほかに、これらの導電性酸化物で被覆された酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )などの複合導電性酸化物などが挙げられる。また、導電性酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )、硫化銅( $\text{Cu}_2\text{S}$ )などを使用することもできる。さらに、体色が黒であるための配合量の限界が存在するが、少量であれば、単層型あるいは多層型のカーボンナノチューブ(CNT)を使用することも可能である。
- [0087] このような電子放出材の粒子形状は、特に限定されない。針状であっても球状であってもよい。また、外周面に微細な突起や欠損部があつてもなくとも、十分な電子放出が可能である。実験で確認したように、電子放出材層に $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下の表面凹凸と等価な電界集中が行われればよい。
- [0088] 本発明の第7の実施形態に使用される蛍光体としては、公知の蛍光体を挙げること

ができる。例えば、緑色の発光を示すZnS:Cu, Alや $Zn_2SiO_4:Mn$ 、高効率の青色発光を示すZnS:Ag、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ 、赤色発光を示す $Y_2O_2S:Eu$ や $Y_2O_3:Eu$ 、あるいは $SrAl_2O_4:Eu$ , Dyのような蓄光性蛍光体なども使用することができ、発光色、輝度、寿命、コストなどの種々の要求に対応することができる。また、 $ZnO:Zn$ のような公知の低速電子線励起用の蛍光体やZnS:MnのようなEL蛍光体を使用すれば、従来よりもはるかに明るい輝度を生じさせることができる。

- [0089] 蛍光体粒子の粒径(平均粒径)は1nm～100 $\mu m$ とし、より好ましくは10nm～30 $\mu m$ とする。蛍光体粒子の平均粒径が100 $\mu m$ を超えると、しきい電圧の上昇を招き、また平均粒径が1nm未満では、発光効率が大幅に低下してしまう。
- [0090] 本発明の第7の実施形態の電界発光素子においては、前記したように電子放出材から電子が放出され、この電子が近傍の蛍光体を励起して発光を生じさせるものと思われる。したがって、実施形態の電界発光素子は、蛍光体を電界で挟んで励起するという点では、従来の電界発光素子と共通するものであるが、従来の電界発光素子においては励起源が蛍光体内部において生じるのに対して、実施形態の電界発光素子では、電子が蛍光体外部から励起する分が大きい点で、発光の原理が全く異なるものと思われる。その証左として、従来の分散型電界発光素子においては、蛍光体の周りにシアノエチルセルロースなどの高誘電体物質を混合しているのに対して、本発明の実施形態では、電子放出材と蛍光体との間には、電子を遮るもの極力排除しないと、しきい電圧の上昇を招いて好ましくない結果となる。
- [0091] このような従来とは異なる発光メカニズムから、従来の電界発光素子では十分な発光が難しかったZnS:Ag(青色発光)や $Y_2O_2S:Eu$ (赤色発光)などのCRT用蛍光体を、良好に発光させることができるものと思われる。
- [0092] なお、以上の実施形態では、蛍光体層41および電子放出材層42を粒子状態で形成しているが、蛍光体層を蒸着などの気相堆積法により薄膜状に形成することができる。第8の実施形態として、このような薄膜状の蛍光体層41を有する電界発光素子を図15に示す。この構造では、蛍光体層41と電子放出材層42との密着性が良好になり、さらに輝度の向上が得られる。
- [0093] さらに、薄膜状の蛍光体層41を有する電界発光素子において、第9の実施形態と

して、図16に示すように、電子放出材層42を蒸着法やCVD法あるいはスパッタリング法により形成し、前記したような40  $\mu$  m以下の表面凹凸を有する薄膜とすることができる。なお、この構造において、蛍光体層41を、第7の実施形態と同様に粒子状態で形成されたものとしてよいことは勿論である。

- [0094] また、電子放出材と蛍光体粒子とを混合しても発光が可能であり、さらにこのように電子放出材と蛍光体粒子とを混合した発光体層と、蛍光体層および／または電子放出材層を積層して設けることでさらに輝度を向上することができる。特に、電子放出材の体色が少ない場合には有効である。
- [0095] またさらに、これらの実施形態の電界発光素子では、素子全体を真空容器化することで、電子のロスを減少させ、さらに輝度の向上を図ることができる。また、真空容器化により湿気や酸素の影響を排除することができ、長寿命化にも効果を発揮する。
- [0096] 次に、本発明の具体的な実施例について説明する。
- [0097] 実施例1
- まず、蛍光体母体の原料(コア材)として酸化イットリウム( $Y_2O_3$ )214.5g、付活剤原料として酸化ユーロピウム( $Eu_2O_3$ )17.6g、電子放出材としてCu・Sn粉末(表2において6-(6)で示す。)2gをそれぞれ用意し、これらを湿式で混合した後、混合物を乾燥した。次いで、混合物を石英るつぼに充填し、大気中または不活性ガス雰囲気で1300°Cの温度で3時間加熱して焼成した。焼成後、脱イオン水で洗净し乾燥した。こうしてCu・Sn粒子が含有された $Y_2O_3:Eu$ 蛍光体を得た。
- [0098] こうして得られた蛍光体とヒマシ油とを混合したものを、2枚の透明ガラス電極板の間に挟んで素子(パネル)を作製した。得られた素子に所定の電圧、周波数の交流電圧を印加したところ、発光が見られた。
- [0099] 比較例1として、Cu・Sn粉末を添加することなく製造された $Y_2O_3:Eu$ 蛍光体を用いて素子を作製した。得られた素子に所定の電圧、周波数の交流電圧を印加したところ、発光を示さなかった。
- [0100]  $Y_2O_3:Eu$ 蛍光体粒子にCu・Sn粒子を包含させることにより、電界発光が生じることが確かめられた。
- [0101] 実施例2

コア材である硫化亜鉛(ZnS)粉末1000gに、付活剤原料である硫酸銅( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )0.68gと、電子放出材としてZnO粉末(表2に6-(3)で示す。)10gを適当量の脱イオン水とともに添加し、十分に混合した後乾燥した。次いで、混合物に必要に応じて硫黄および活性炭素を適当量添加し、石英るつぼに充填した後、還元性ガス雰囲気または不活性ガス雰囲気、もしくは硫化性雰囲気で加熱し焼成した。焼成条件は950°Cで90分とした。焼成後、脱イオン水で洗浄し乾燥した。こうしてZnO粒子が含有されたZnS:Cu蛍光体を得た。

- [0102] こうして得られた蛍光体とヒマシ油とを混合したものを、2枚の透明ガラス電極板の間に挟んで素子を作製した。得られた素子に所定の電圧、周波数の交流電圧を印加したところ、発光が見られた。
- [0103] 比較例2として、ZnO粉末を添加することなくZnS:Cu蛍光体を製造し、この蛍光体の発光特性を同様に評価した。その結果、ZnO粒子を含まない比較例2の蛍光体の初期輝度を100としたとき、実施例2のZnO粒子が含有された蛍光体の初期輝度は142となり、発光輝度が大幅に増大していることがわかった。
- [0104] 実施例3  
コア材である酸化亜鉛(ZnO)155gと酸化ケイ素( $\text{SiO}_2$ )60g、および付活剤原料である炭酸マンガン( $\text{MnCO}_3$ )11gに、電子放出材としてCu·Sn粉末(表2に6-(6)で示す。)1.1gを加え、十分に混合した。次いで、混合物を高純度アルミナるつぼに充填し、還元性ガス雰囲気または不活性ガス雰囲気下1200°Cで6時間加熱して焼成し、Cu·Sn粒子が含有された $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 蛍光体を得た。
- [0105] こうして得られた蛍光体とヒマシ油とを混合したものを、2枚の透明ガラス電極板の間に挟んで素子を作製した。得られた素子に所定の電圧、周波数の交流電圧を印加したところ発光が見られ、このときのしきい値は20kHzで1.1kV/cmであった。
- [0106] 比較例3として、Cu·Sn粉末を添加することなく製造された $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 蛍光体を用いて、素子を作製した。得られた素子に所定の電圧、周波数の交流電圧を印加したところ発光を示したが、しきい値は20kHzで1.4kV/cmであった。
- [0107] このように、実施例3では、Cu·Sn粉末を加えることで、電場のしきい値が大幅に低下し、発光に改善が見られた。なお、電場のしきい値が低下することは、電界発光素

子において印加する電圧が低減されることを意味するので、このような印加電圧の低減により、回路部品の耐圧性を下げることができ、その結果表示装置などのコスト低減が実現できるという効果がある。

[0108] また、比較例3の $Zn_2SiO_4 : Mn$ 蛍光体の初期輝度を100としたとき、実施例3のCu・Sn粒子が含有された蛍光体の初期輝度は127となり、発光輝度が増大していることがわかった。

[0109] 実施例4

電子放出材として表2中5-(1)で示すCu・Al粉末を使用する以外は実施例3と同様にして、Cu・Al粒子が含有された $Zn_2SiO_4 : Mn$ 蛍光体を製造し、この蛍光体を用いて電界発光素子(パネル)を作製した。得られた素子に所定の電圧、周波数の交流電圧を印加したところ、発光が見られた。このときの初期輝度は、Cu・Al粉末を添加することなく製造された $Zn_2SiO_4 : Mn$ 蛍光体(比較例3で得られた蛍光体)の初期輝度を100として132となり、大幅に向上した。

[0110] 実施例5

電子放出材として表2中4-(2)で示すCu粉末を使用する以外は実施例3と同様にして、Cu粒子が含有された $Zn_2SiO_4 : Mn$ 蛍光体を製造し、この蛍光体を用いて電界発光素子を作製した。得られた素子に所定の電圧、周波数の交流電圧を印加したところ、発光が見られた。このときの初期輝度は、Cu粉末を添加することなく同様にして製造された $Zn_2SiO_4 : Mn$ 蛍光体(比較例3)の初期輝度を100として138となり、大幅に向上した。

[0111] 実施例6

電子放出材として表2中1-(1)で示すCNT粉末を使用する以外は実施例3と同様にして、CNT粒子が含有された $Zn_2SiO_4 : Mn$ 蛍光体を製造し、この蛍光体を用いて電界発光素子を作製した。得られた素子に所定の電圧、周波数の交流電圧を印加したところ、発光が見られた。このときの初期輝度は、CNT粉末を添加することなく製造された $Zn_2SiO_4 : Mn$ 蛍光体(比較例3)の初期輝度を100として146となり、大幅に向上した。

[0112] 実施例7

電子放出材として表2中2-(1)で示す針状の導電性酸化チタン粉末を使用する以外は実施例3と同様にして $Zn_2SiO_4 : Mn$ 蛍光体を製造し、この蛍光体を用いて電界発光素子を作製した。得られた素子に所定の電圧、周波数の交流電圧を印加したところ、発光が見られた。このときの初期輝度は、針状導電性酸化チタン粉末を添加することなく製造された $Zn_2SiO_4 : Mn$ 蛍光体(比較例3)を100として124となった。

[0113] このように、電子放出材として針状導電性酸化チタン粉末のように抵抗値がやや高い化合物を使用しても、初期輝度が向上することがわかった。

[0114] 実施例8

まず、実施例3と同様の方法でCu・Sn粒子が含有された $Zn_2SiO_4 : Mn$ 蛍光体を製造した。次いで、得られた蛍光体に、蛍光体原料である酸化亜鉛(ZnO)と酸化ケイ素(SiO<sub>2</sub>)および炭酸マンガン(MnCO<sub>3</sub>)を加えて十分に混合した後、この混合物を実施例3と同様の条件で加熱焼成し、蛍光体被覆層を有するCu・Sn粒子含有 $Zn_2SiO_4 : Mn$ 蛍光体を得た。

[0115] 次いで、この蛍光体を用いて電界発光素子を作製し、得られた素子に所定の電圧、周波数の交流電圧を印加したところ、発光が見られた。このときの初期輝度は、実施例3で得られた電界発光素子の初期輝度を100として131となり、さらに大幅に向上した。

[0116] 実施例9

酸化亜鉛(ZnO)15.5gと酸化ケイ素(SiO<sub>2</sub>)6.0gおよび炭酸マンガン(MnCO<sub>3</sub>)1.1gに、電子放出材として表2中6-(6)で示すCu・Sn粉末(粒径10μm)1.1gを加え、十分に混合した。この混合物を実施例3と同様の条件で加熱焼成し、Cu・Sn粒子含有 $Zn_2SiO_4 : Mn$ 蛍光体を得た。

[0117] 次いで、この蛍光体を用いて電界発光素子を作製し、得られた素子に所定の電圧、周波数の交流電圧を印加したところ、発光が見られた。このときの初期輝度は、Cu・Sn粉末を添加することなく製造された $Zn_2SiO_4 : Mn$ 蛍光体(比較例3)を100として124となり、向上がみられた。

[0118] 実施例10

まず、酸化亜鉛(ZnO)155gと酸化ケイ素(SiO<sub>2</sub>)60gおよび炭酸マンガン(MnCO<sub>3</sub>

) 11gを十分に混合した後、混合物を高純度アルミナるつぼに充填し、還元性ガス雰囲気または不活性ガス雰囲気下1200°Cで6時間加熱して焼成し、 $Zn_2SiO_4 : Mn$  蛍光体を得た。

[0119] 次いでこの蛍光体に、電子放出材として表2中6-(6)で示すCu・Sn粉末1. 1gを加え、十分に混合した後、前記した焼成条件で再度加熱焼成し、Cu・Sn粉末が含有された $Zn_2SiO_4 : Mn$  蛍光体を製造した。この蛍光体を用いて電界発光素子を作製し、得られた素子に所定の電圧、周波数の交流電圧を印加したところ、発光が見られた。このときの初期輝度は、Cu・Sn粉末を添加することなく製造された $Zn_2SiO_4 : Mn$  蛍光体(比較例3)の初期輝度を100として134となり、大幅に向上した。

[0120] 実施例11

実施例3と同様の方法でCu・Sn粒子が含有された $Zn_2SiO_4 : Mn$  蛍光体を製造した。次いで、得られた蛍光体を25重量%の塩酸中に加え、80°Cで30分間攪拌しながら洗浄した後、イオン交換水で6回洗浄した。

[0121] 次いで、こうして洗浄された蛍光体を用いて電界発光素子を作製し、得られた素子に所定の電圧、周波数の交流電圧を印加したところ、発光が見られた。このときの初期輝度は、実施例3のCu・Sn粒子含有 $Zn_2SiO_4 : Mn$  蛍光体を用いて作製された電界発光素子を100として138となり、洗浄により初期輝度がさらに向上した。

[0122] 実施例12

まず、酸化亜鉛(ZnO) 155gと酸化ケイ素(SiO<sub>2</sub>) 60gおよび炭酸マンガン(MnCO<sub>3</sub>) 11gを十分に混合した後、混合物を高純度アルミナるつぼに充填し、還元性ガス雰囲気または不活性ガス雰囲気下1200°Cで6時間加熱して焼成し、 $Zn_2SiO_4 : Mn$  蛍光体を得た。次いでこの蛍光体に、電子放出材として表2中6-(6)で示すCu・Sn粉末1. 1gを加え、十分に混合した後、混合物を100MPaで加圧処理した。

[0123] 次に、加圧処理後の蛍光体を用いて電界発光素子を作製し、得られた素子に所定の電圧、周波数の交流電圧を印加したところ、発光が見られた。このときの初期輝度は、Cu・Sn粉末を加えることなく製造された $Zn_2SiO_4 : Mn$  蛍光体(比較例3)の初期輝度を100として127となり向上した。

[0124] このように実施例12では、加圧処理により、蛍光体粒子間の隙間をなくするとともに

、蛍光体粒子間に電子放出材であるCu・Sn粒子を内包させて蛍光体粒子との密着性を増大させることにより、Cu・Sn粒子から放出される電子が蛍光体の発光に有効に用いられ、発光効率が向上することがわかった。

[0125] 実施例13

実施例12と同様にして $Zn_2SiO_4 : Mn$ 蛍光体を製造した後、この蛍光体に電子放出材として表2中6-(6)で示すCu・Sn粉末1. 1gを加え、十分に混合した。次いで、この混合物を、100MPaで加圧処理すると同時に、1000°Cで2時間加熱処理を行った。

[0126] 次いで、加圧・加熱処理後の蛍光体を用いて電界発光素子を作製し、得られた素子に所定の電圧、周波数の交流電圧を印加したところ、発光が見られた。このときの初期輝度は、Cu・Sn粉末を加えることなく製造された $Zn_2SiO_4 : Mn$ 蛍光体(比較例3)の初期輝度を100として133となり大幅に向上した。

[0127] このように実施例13では、加圧処理に加えて加熱を行うことで、加圧処理だけを行うよりもさらに蛍光体粒子間の隙間をなくし、蛍光体粒子間に電子放出材を内包させて蛍光体粒子との密着性を増大させることができ、発光効率が向上した電界発光蛍光体が得られることがわかった。

[0128] 実施例14

表4に示す粒径(平均粒径)および形状を有する電子放出材の粒子を、銅およびアルミニウム付活硫化亜鉛蛍光体( $ZnS : Cu, Al$ ; 平均粒径5 μm)に同表に示す割合で添加・混合した後、混合物を2つの電極層の間に挟み込んで発光体層(厚さ20 μm)を形成した。こうして、図11に示す電界発光素子を作成した。次いで、電極層の間に周波数1kHzの交流電界を印加し、印加電圧を徐々に上げながら、発光体層の発光を視認で調べた。その結果を表4に示す。

[0129] [表4]

電子放出材			発光する電圧(V)		
材料名	添加量(wt%)	粒径(μ)	形状	200V	400V
ITO微粒子	10	0.04	球状		
ITO微粒子	25	2	略球状		
ATO微粒子	10	0.02	球状		
ATOコートTiO <sub>2</sub>	30	0.1×5	針状		
ATO + 10%SiO <sub>2</sub> バインダー	30	0.1×5	針状		
Au微粒子				ここまでは発光せず	X (放電)
Pd微粒子				ここまでは発光せず	X (放電)
なし	0				(発光せず)

[0130] この表から、以下に示すことが確認された。すなわち、電子放出材として、ITOやATOなどの導電性酸化物またはこれらの導電性酸化物で被覆された酸化チタン( $TiO_2$ )などの複合導電性酸化物を用い、これらの材料からなる微粒子を蛍光体に対して所定の割合で混合したものを使用した場合には、発光開始電圧が低く、良好な発光を示すことがわかった。また、電子放出材の粒子の形状は、針状である方が発光開始電圧が低くなるが、球状であっても十分な発光が見られた。さらに、AuやPdのような金属微粒子を単独で蛍光体に混合したものにおいては、所定の実験条件(印加電圧)内では、微弱な発光しか確認できず、電圧が高くなると放電が発生し、安定して光ることはなかった。導電性の良好な金属が混合された発光体層(蛍光体層)は、電気抵抗値が低くなりすぎて耐圧性能が劣化するため、放電が発生しやすい。その結果、蛍光体を高輝度で安定して光らせることができない。

[0131] 実施例15

まず、ガラス基板の片面にITOから成る透明電極層を形成した後、その上に、デイツブ法によりシアノエチルセルロースから成る絶縁膜(厚さ $10\mu m$ )を形成した。このような透明ガラス電極板を2枚用意した。また、 $5\mu m$ の平均粒径を有する銅およびアルミニウム付活硫化亜鉛(ZnS:Cu, Al)蛍光体100gに、平均粒径20nmのITO微粒子のエタノール分散液(固形分10重量%)10gを加えて混合した後、100°Cに加熱し溶剤を揮発させて乾燥し、発光材料を調製した。

[0132] 次いで、得られた発光材料を前記した透明ガラス電極板の絶縁層の上にスプレードライ法により塗布し、厚さ $28\mu m$ の発光体層を形成した後、その上にもう1枚の透明ガラス電極板を載せ、2枚の透明ガラス電極板の間に挟んでデバイス(電界発光パネル)を作製した。

[0133] こうして得られたデバイスに、周波数1kHzの交流電圧を印加したところ、緑色の発光が見られた。発光が視認できる電圧(発光開始電圧)は40Vであり、輝度計(トプコン社製のBM5)により輝度を測定したところ、200Vで $200cd \cdot m^2$ の緑色発光が確認された。

[0134] 実施例16

平均粒径 $0.1\mu m$ の銅およびアルミニウム付活硫化亜鉛(ZnS:Cu, Al)蛍光体10

0gに、平均粒径20nmのITO微粒子の分散液(固形分10重量%)20gを加えて混合した後、100°Cに加熱し溶剤を揮発させて乾燥し、発光材料を調製した。

[0135] 次いで、この発光材料を、実施例15と同様に2枚の透明ガラス電極板の間に挟み込むことにより厚さ $1\mu\text{m}$ の発光体層を形成し、デバイス(電界発光パネル)を作製した。

[0136] こうして得られたデバイスに、周波数1kHzの交流電圧を印加したところ、緑色の発光が見られた。発光が視認できる電圧(発光開始電圧)は40Vであり、200Vで400cd $\cdot\text{m}^2$ の緑色発光が確認された。

[0137] 実施例17

平均粒径 $5\mu\text{m}$ の銅およびアルミニウム付活硫化亜鉛(ZnS:Cu, Al)蛍光体の代わりに、平均粒径 $5\mu\text{m}$ の銀およびアルミニウム付活硫化亜鉛(ZnS:Ag, Al)蛍光体を使用する以外は実施例15と同様にして発光材料を調製し、この材料を用いてデバイス(電界発光パネル)を作製した。

[0138] こうして得られたデバイスに、周波数1kHzの交流電圧を印加したところ、青色の発光が見られた。発光が視認できる電圧(発光開始電圧)は40Vであり、200Vで50cd $\cdot\text{m}^2$ の青色発光が確認された。

[0139] 実施例18

平均粒径 $3\mu\text{m}$ のZnS:Cu, Al蛍光体の代わりに、平均粒径 $5\mu\text{m}$ の $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 蛍光体を使用する以外は実施例15と同様にして発光材料を調製し、この材料を用いてデバイス(電界発光パネル)を作製した。

[0140] こうして得られたデバイスに、周波数1kHzの交流電圧を印加したところ、赤色の発光が見られた。発光が視認できる電圧(発光開始電圧)は60Vであり、200Vで100cd $\cdot\text{m}^2$ の赤色発光が確認された。

[0141] 実施例19

ITO微粒子の分散液(固形分10重量%)の代わりに、表面をATOで被覆された酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )微粒子(石原産業社製のET-300W)を使用する以外は実施例15と同様にして発光材料を調製し、この材料を用いてデバイス(電界発光パネル)を作製した。

[0142] こうして得られたデバイスに、周波数1kHzの交流電圧を印加したところ、緑色の発光が見られた。発光が視認できる電圧(発光開始電圧)は60Vであり、200Vで150cd・m<sup>2</sup>の緑色発光が確認された。

[0143] 実施例20

片面にITOから成る導電膜(透明電極層)が形成されたガラス基板上に、ポリイソシアネートの1重量%液を塗布し乾燥して絶縁膜(厚さ10μm)を形成した。このような透明ガラス電極板を2枚用意した。次いで、ITO微粒子(平均粒径0.01μm)のエタノール分散液を使用し、前記透明ガラス電極板の1枚の絶縁膜上に、沈降法によりITOからなる電子放出材層を形成した。このときエタノール分散液の濃度を調整して、ITO層の厚さを10μmにコントロールした。

[0144] 次いで、ITO層の上に、銅およびアルミニウム付活硫化亜鉛蛍光体(ZnS:Cu, Al)(平均粒径5μm、CRT用)のエタノール分散液を使用し、沈降法により10μm厚の蛍光体層を形成した。さらにその上に、もう1枚の透明ガラス電極板を絶縁膜が当接するように重ね、素子を完成した。

[0145] こうして得られた素子の両透明電極間に、周波数1kHzの交流電界を印加し、印加電圧を徐々に上げながら発光を視認で調べた。その結果を表5に示す(実施例20試料No. 1)。印加電圧が10Vから発光が確認され、50Vでは良好な明るさを示した。

[0146] 実施例21

電子放出材であるITOとして、平均粒径が1μm、10μm、60μmのものをそれぞれ使用し、実施例20と同様にして素子を作成した。得られた素子に実施例20と同様に周波数1kHzの交流電圧を印加し、発光を視認で調べた。その結果を表5に示す(実施例21試料No. 2～試料No. 4)。ITOの平均粒径が60μmである試料No. 4を除き、しきい電圧(発光開始電圧)は実施例20より高いが、発光を確認することができた。

[0147] [表5]

試料NO.	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
電子放出材	1 ITO	2 ITO	3 ITO	4 ATO	5 導電性ZnO	6 導電性ZnO
電子放出材の電気抵抗値	$10^0$ $10^{-1}$	$10^{-1}$ $10^{-1}$	$10^{-1}$ $10^{-1}$	$10^1$ $10^1$	$50$ $10^3$	$10^7$ $10^{10}$
電物性 粒径(μm)	$0.01$ 500	$1$ 350	$10$ 180	$60$ 100	$0.05$ ◎	$0.01$ ◎
印加電圧(V)	$500$ 350 180 100 50 10	$\Delta$ X ○ ○ △ ○	$X$ X ○ ○ X X	$\Delta$ ○ ○ △ ○ ○	$X$ X ○ ○ △ ○	$X$ X ○ ○ △ ○
総合判定	○	○	△	X	○	△

## [0148] 実施例22

電子放出材として、平均粒径0.01  $\mu$  mのITO微粒子の代りに、平均粒径0.05  $\mu$  mのATO微粒子を使用した。それ以外は実施例20と同様にして素子を作成した。

## [0149] 得られた素子に実施例20と同様に周波数1kHzの交流電圧を印加し、発光を視認で調べた。その結果、表5に試料No. 5として示すように、良好な発光が確認された。

## [0150] 実施例23、比較例4、5、

電子放出材として、ITO微粒子の代りに、平均粒径が0.01  $\mu$  m(試料No. 6)、1  $\mu$  m(試料No. 7)、10  $\mu$  m(試料No. 8)のAlをドープした導電性ZnO粒子を使用した。それ以外は実施例20と同様にして素子を作成した。また、比較例4、5として、平均粒径が0.01  $\mu$  m(試料No. 9)、0.5  $\mu$  m(試料No. 10)で導電性付与のないZnO粒子を使用し、同様にして素子を作成した。

## [0151] 得られた素子に実施例20と同様に周波数1kHzの交流電圧を印加し、発光を視認で調べた。その結果、表5に示すように、実施例23のものでは各粒径に対応したITOを使用した場合と同一傾向の発光を確認することができた。また、ITOを使用した場合に比べ、1/3のコストで素子を作成することができた。比較例4および5のものは、発光を確認することができなかった。

## [0152] 実施例24

絶縁膜として、ゾルゲル法によりチタン酸バリウム膜を形成した。それ以外は実施例20と同様に発光体層を形成した後、2枚の透明ガラス電極板の周縁部に無機系接着剤を塗布し、 $10^{-4}$ Torr/ccの真空中で封着を行い、真空セルを作成した。

## [0153] こうして得られたセル外に取り出された電極端子間に、周波数1kHzの交流電界を印加し、印加電圧を徐々に上げながら発光開始電圧と発光状態を調べたところ、セル内を真空中にしない場合に比べて、約2倍の発光輝度が確認された。また、発光寿命も5倍以上に延ばすことができた。

## [0154] 実施例25

蛍光体層として、マンガン付活硫化亜鉛蛍光体(ZnS:Mn)の蒸着膜を形成した。すなわち、実施例20と同様にしてITOからなる電子放出材層を形成した後、その上にEB蒸着法により厚さ2  $\mu$  mのZnS:Mn蛍光体層を形成した。それ以外は実施例20

と同様にして素子を作成した。

[0155] 得られた素子に実施例20と同様に周波数1kHzの交流電圧を印加し、発光を視認で調べたところ、10Vの低電圧においても、明るいオレンジ色の発光が確認された。

### 産業上の利用可能性

[0156] 本発明の電界発光蛍光体によれば、蛍光体の母体および付活剤を構成する原子に由来しない電子放出材の粒子が、蛍光体粒子の内部に含有されあるいは蛍光体粒子間に密着して内包されているので、例えば $\text{Cu}_2\text{S}$ が自然発生的に形成された従来からの蛍光体に比べて、発光効率を向上させることができる。

[0157] また、蛍光体母体が限定されないうえに、種々の電子放出性材料を選択することができ、かつそのような電子放出材を高い濃度で包含させることができるので、発光色、輝度、寿命、コストなど、さまざまなデバイス要求に対応することができ、発光効率が高く、良好な色度をもち、長寿命な電界発光蛍光体を得ることができる。さらに、この蛍光体を用いて発光体層を形成することによって、発光効率が高く高輝度の分散型電界発光素子を得ることができる。

[0158] さらに、本発明の電界発光素子によれば、蛍光体がZnS系材料に限定されず、従来は発光が難しいとされていた蛍光体を電界印加により容易に発光させることができるので、発光色、輝度、寿命、コストなどさまざまなデバイス要求に対応し、発光効率が高く高輝度の電界発光素子を実現することができる。また、分散型だけでなく、薄膜型電界発光素子にも適用が可能であり、より低い電圧で、高輝度を実現することができる。したがって、ディスプレイデバイス、液晶表示装置のバックライト、照明などの広い用途に適用することができる。

## 請求の範囲

- [1] 萤光体の粒子と電子放出材の粒子とから成り、前記電子放出材の粒子が前記螢光体の母体および付活剤を構成する原子に由来しないものであり、かつ該電子放出材粒子が前記螢光体粒子の内部に含有され、あるいは前記螢光体粒子間に密着して内包されていることを特徴とする電界発光螢光体。
- [2] 前記電子放出材が、 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の電気抵抗値を有することを特徴とする請求項1記載の電界発光螢光体。
- [3] 前記電子放出材粒子の長径(L)と短径(D)の比であるアスペクト比(L/D)が、1.5以上であることを特徴とする請求項1または2記載の電界発光螢光体。
- [4] 前記電子放出材粒子の粒径が、前記螢光体粒子の粒径を超えない大きさであることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項記載の電界発光螢光体。
- [5] 前記螢光体粒子に対する前記電子放出材粒子の含有比率が、0.00001～50重量%であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項記載の電界発光螢光体。
- [6] 萤光体母体および付活剤を構成する元素または該元素を含有する化合物を含む螢光体原料と、電子放出材の粒子とを混合する混合工程と、  
前記混合工程で得られた混合物を加熱して焼成することによって、螢光体粒子との内部に含有された前記電子放出材の粒子とからなる電界発光螢光体を得る焼成工程と  
を具備することを特徴とする電界発光螢光体の製造方法。
- [7] 萤光体母体および付活剤を構成する元素または該元素を含有する化合物を含む螢光体原料を混合し、加熱して焼成することによって螢光体粒子を得る工程と、  
前記工程で得られた螢光体粒子と電子放出材の粒子とを混合する混合工程と、  
前記混合工程で得られた混合物を加熱して焼成することによって、螢光体粒子との内部に含有された前記電子放出材の粒子とからなる電界発光螢光体を得る焼成工程と  
を具備することを特徴とする電界発光螢光体の製造方法。
- [8] 前記焼成工程で得られた電界発光螢光体と前記螢光体原料とを混合し加熱して焼成する工程を、さらに有することを特徴とする請求項6または7記載の電界発光螢

光体の製造方法。

- [9] 萤光体母体および付活剤を構成する元素または該元素を含有する化合物を含む  
萤光体原料を混合し、加熱して焼成することによって萤光体粒子を得る工程と、  
前記工程で得られた萤光体粒子と電子放出材の粒子とを混合する混合工程と、  
前記混合工程で得られた混合物を、常温あるいは加熱しながら加圧処理すること  
によって、前記萤光体粒子をその粒子間に前記電子放出材粒子を内包させながら  
密着させる工程  
を具備することを特徴とする電界発光萤光体の製造方法。
- [10] 請求項1乃至5のいずれか1項記載の電界発光萤光体を含む発光体層を具備する  
ことを特徴とする電界発光素子。
- [11] 前記電界発光萤光体が誘電体マトリックス中に分散含有された発光体層を有し、か  
つ該発光体層の一方の主面に沿って配置された透明電極層と、他方の主面に沿つ  
て誘電体層を介して対向配置された背面電極層とをそれぞれ具備することを特徴と  
する請求項10記載の電界発光素子。
- [12] 萤光体の粒子と、該萤光体の母体および付活剤を構成する原子に由来しない電子  
放出材の粒子を含む発光体層を備えており、前記電子放出材が導電性化合物から  
成り、かつ前記発光体層に占める前記電子放出材の含有量の割合が、1～75重量  
%であることを特徴とする電界発光素子。
- [13] 前記発光体層の一方の主面に沿って配置された透明電極層と、他方の主面に誘  
電体層を介して対向配置された背面電極層とをそれぞれ有することを特徴とする請  
求項12記載の電界発光素子。
- [14] 前記電子放出材が、 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の電気抵抗値を有することを特徴とする請  
求項12または13記載の電界発光素子。
- [15] 前記電子放出材の粒子が、ITO(Indium Tin Oxide)を主成分とする微粒子である  
ことを特徴とする請求項12乃至14のいずれか1項記載の電界発光素子。
- [16] 前記電子放出材の粒子が、ATO(Antimony Tin Oxide)を主成分とする微粒子で  
あることを特徴とする請求項12乃至14のいずれか1項記載の電界発光素子。
- [17] 発光体層と、

該発光層の両面に沿ってそれぞれ配設された第1および第2の電極層と、

前記電極層間に電界を印加する手段を備え、

前記発光体層は、少なくとも1層の蛍光体層と、該蛍光体の母体および付活剤を構成する原子に由来しない電子放出材を含む少なくとも1層の電子放出源層が、積層して形成されたものであることを特徴とする電界発光素子。

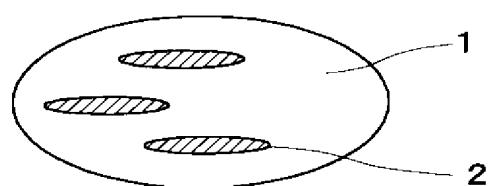
[18] 前記第1および第2の電極層の少なくとも一方と前記発光体層との間に、絶縁層を有することを特徴とする請求項17記載の電界発光素子。

[19] 前記電子放出材が $10^{-3} \sim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ の電気抵抗値を有し、かつこの電子放出材を含む電子放出源層が $40 \mu \text{m}$ 以下の表面凹凸を有することを特徴とする請求項17または18記載の電界発光素子。

[20] 前記電子放出材が、ITO (Indium Tin Oxide)、ATO (Antimony Tin Oxide)、導電性ZnOから選ばれる少なくとも1種を主成分とする微粒子、あるいはこれらの微粒子を絶縁材料により被覆したものであることを特徴とする請求項17乃至19のいずれか1項記載の電界発光素子。

[21] 前記電子放出源層が、ITO、ATO、導電性ZnOから選ばれる少なくとも一種を主成分とし、表面凹凸を有する薄膜であることを特徴とする請求項17乃至19のいずれか1項記載の電界発光素子。

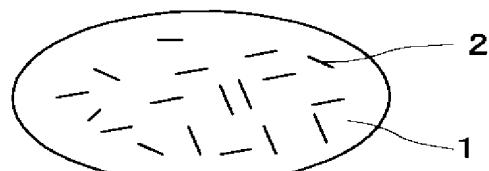
[図1A]



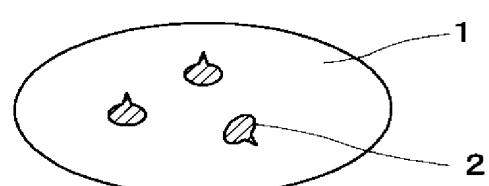
[図1B]



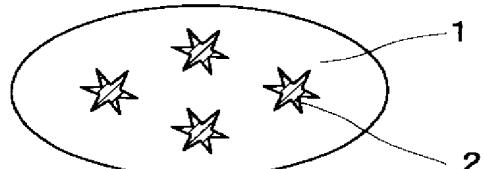
[図1C]



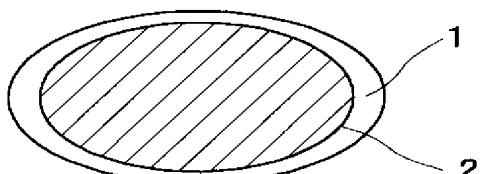
[図1D]



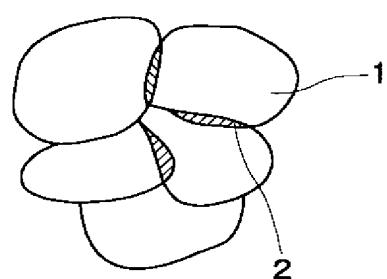
[図1E]



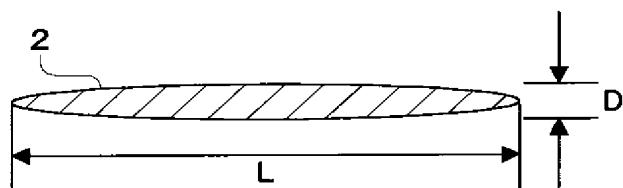
[図1F]



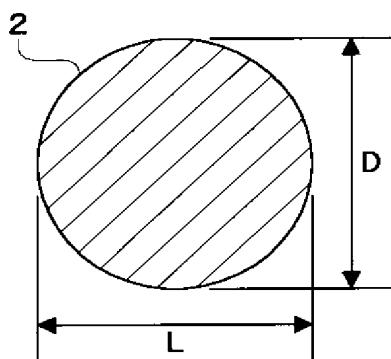
[図2]



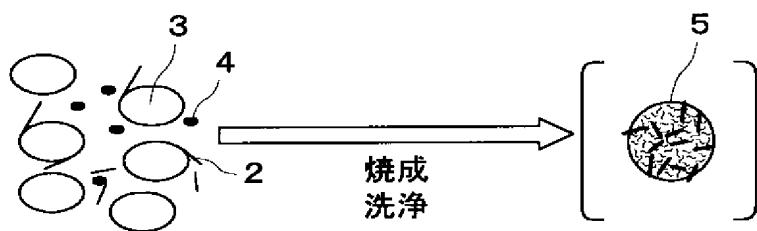
[図3A]



[図3B]

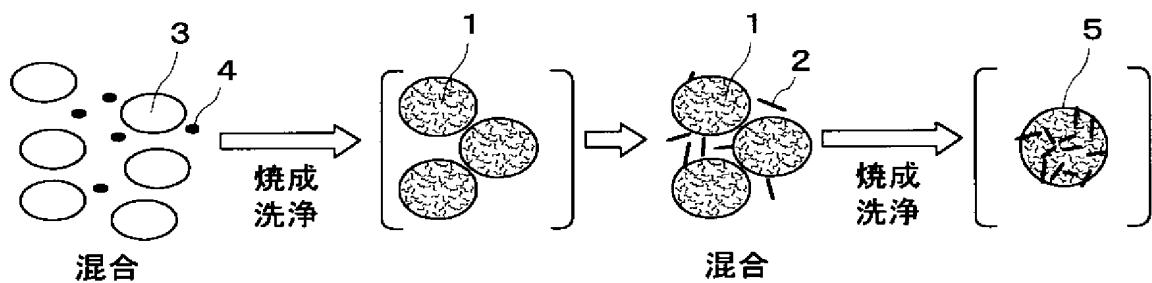


[図4]

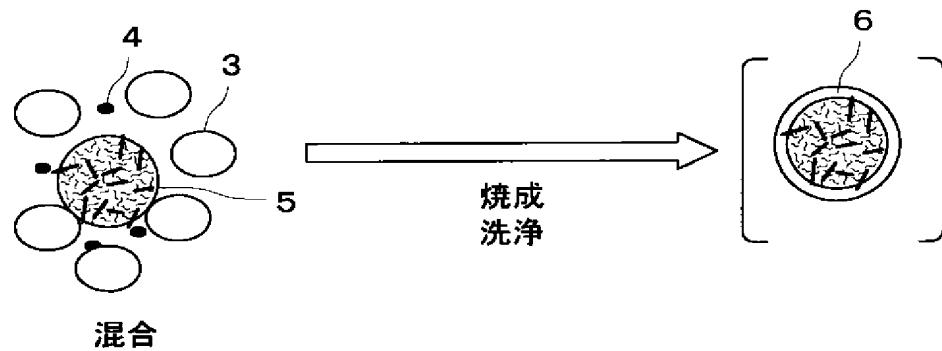


混合

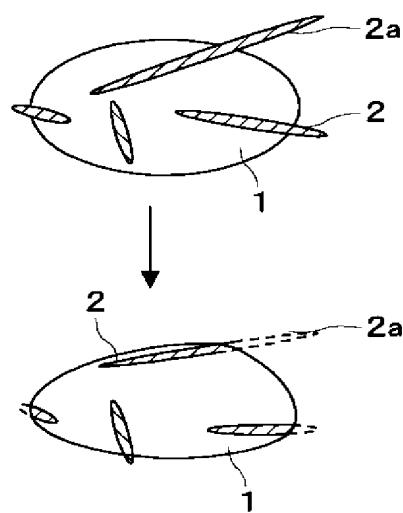
[図5]



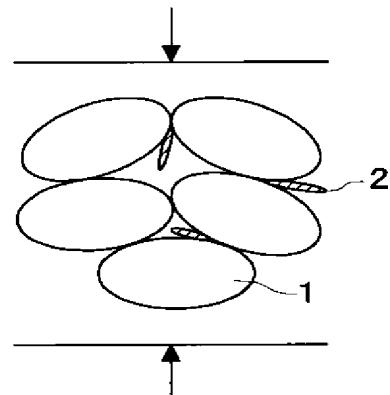
[図6]



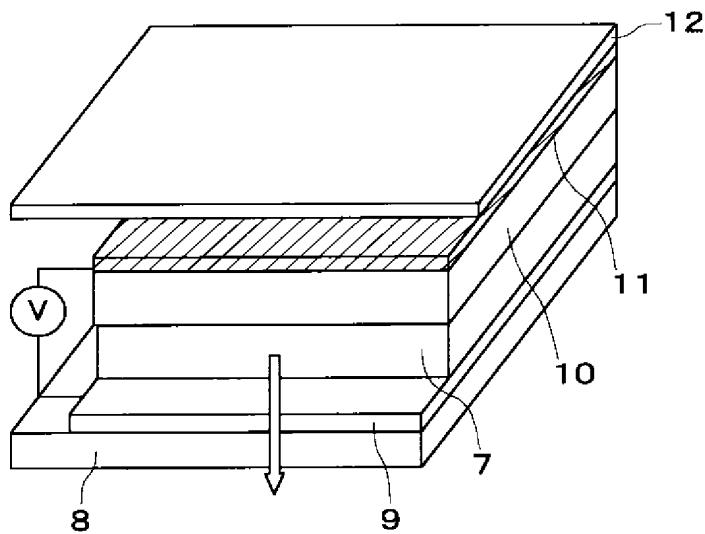
[図7]



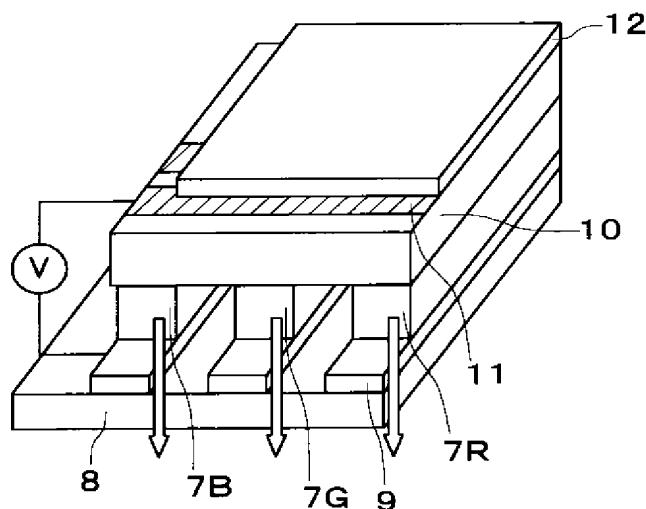
[図8]



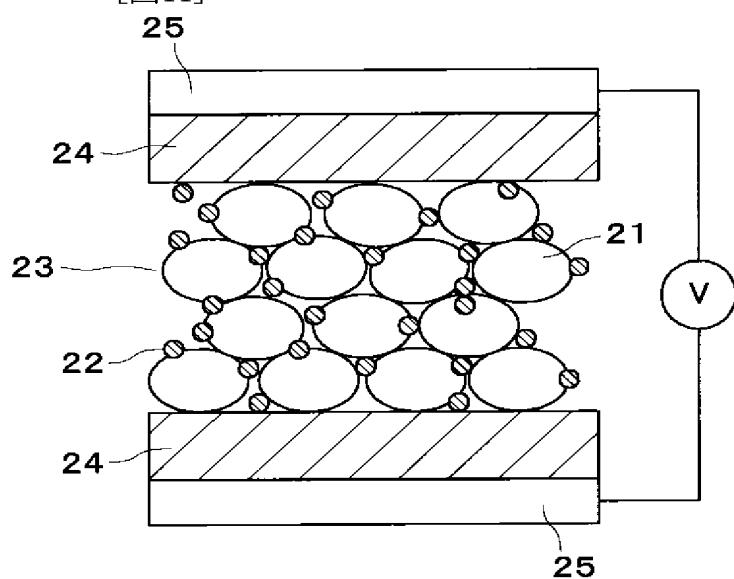
[図9]



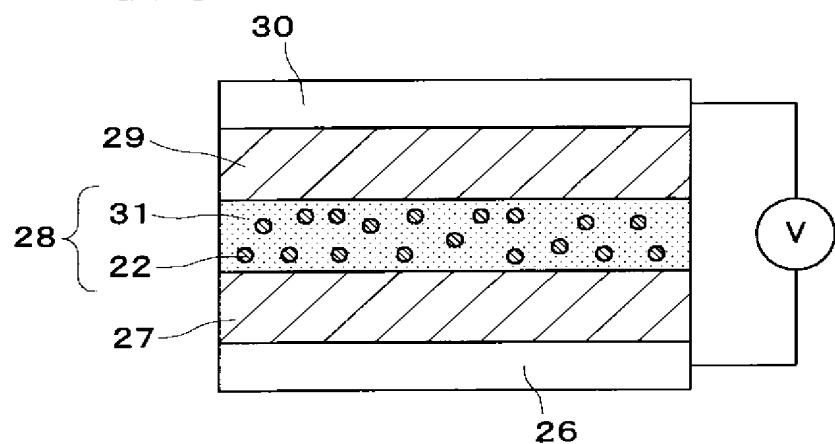
[図10]



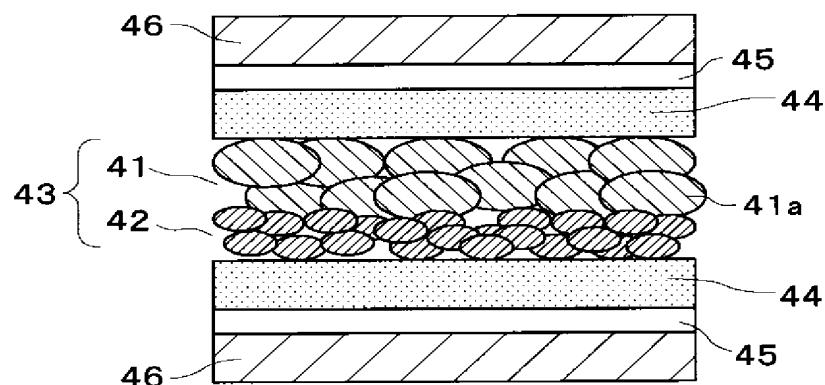
[図11]



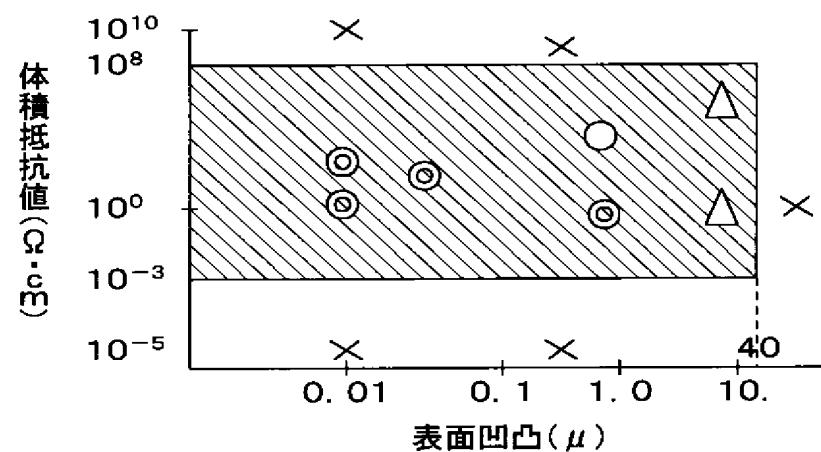
[図12]



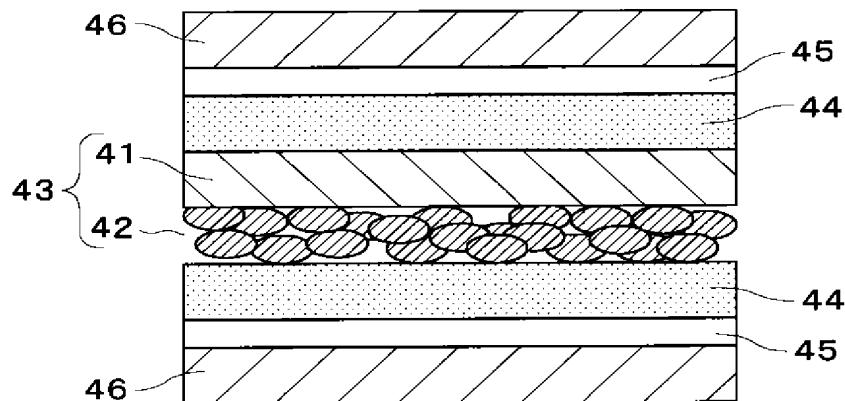
[図13]



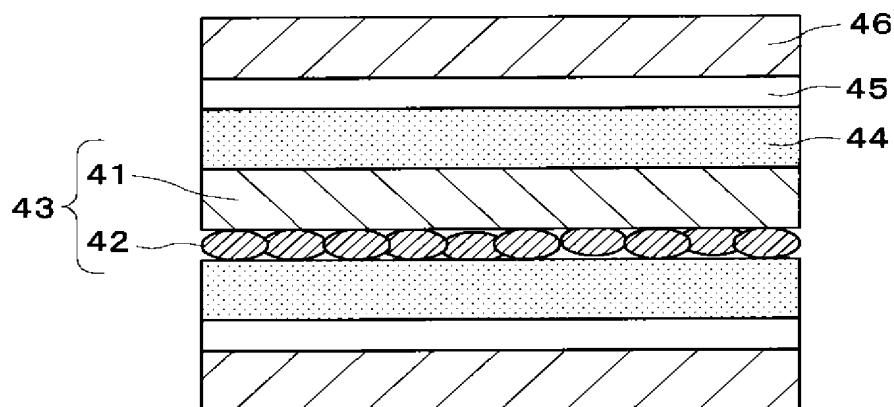
[図14]



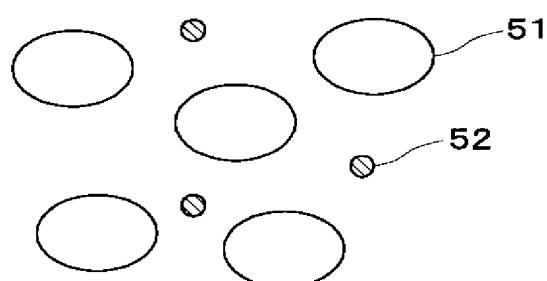
[図15]



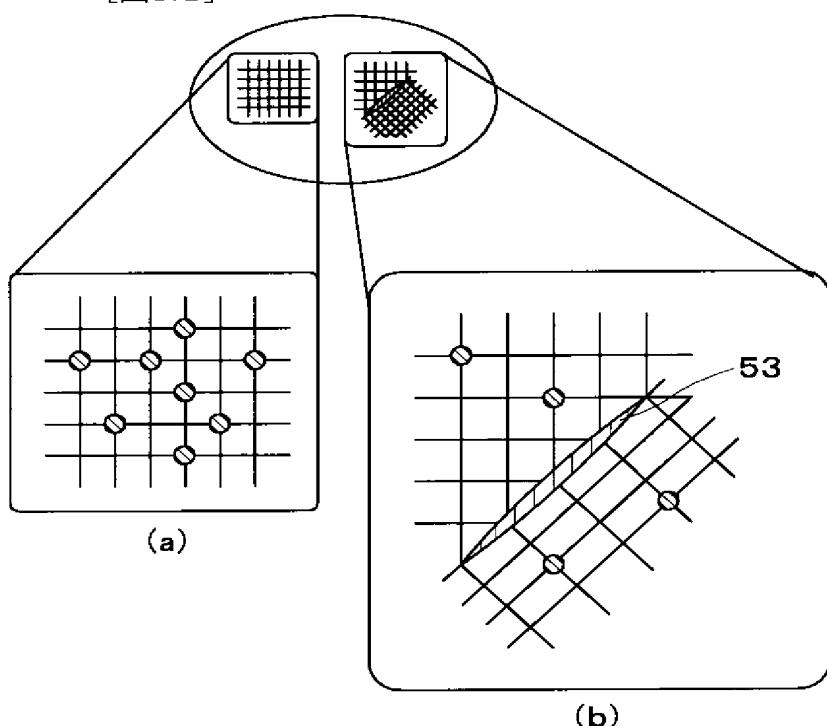
[図16]



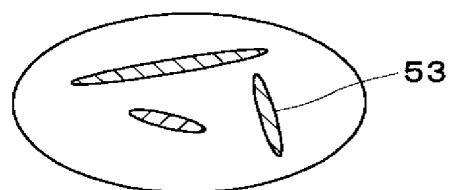
[図17A]



[図17B]

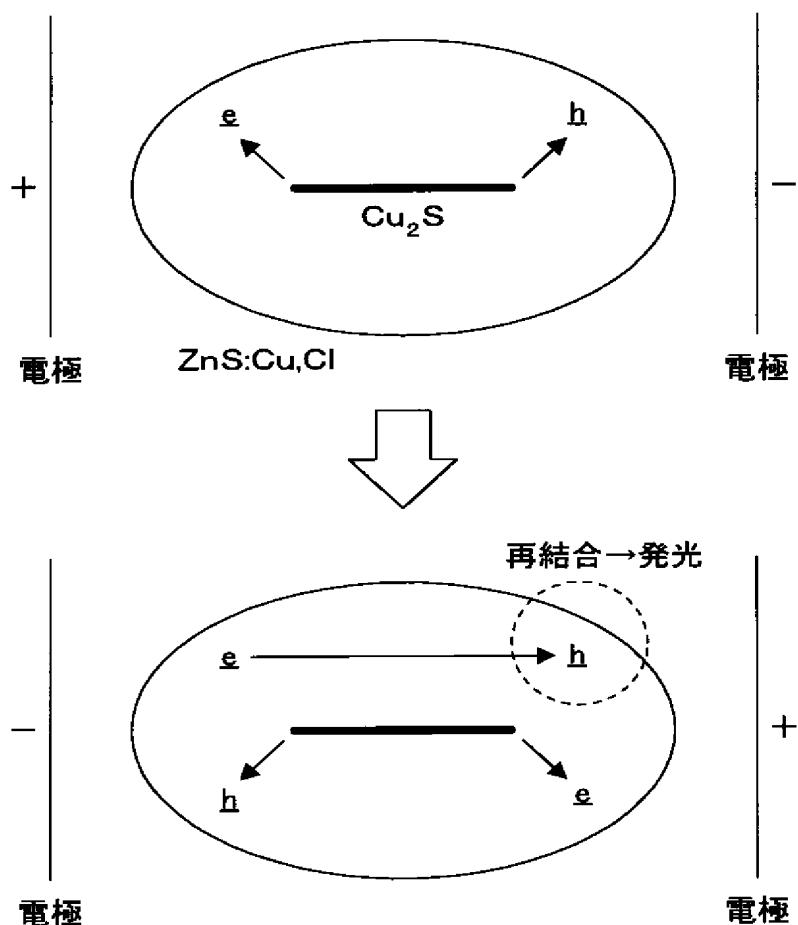


[図17C]



[図18]

## 電界放出による電子・正孔の発生



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2005/003747

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C09K11/00, 11/08, H05B33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C09K11/00-11/89, H05B33/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-234166 A (Samsung SDI Kabushiki Kaisha), 28 August, 2001 (28.08.01), & US 2001/13591 A1	1-16
A	JP 3-24188 A (Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd.), 01 February, 1991 (01.02.91), (Family: none)	1-16
A	JP 2002-138279 A (Toshiba Corp.), 14 May, 2002 (14.05.02), (Family: none)	1-16
A	JP 2003-282269 A (Shun'ichi UESAWA), 14 May, 2003 (14.05.03), & EP 1489892 A1 & WO 2004/2199 A1	17-21

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
27 May, 2005 (27.05.05)

Date of mailing of the international search report  
14 June, 2005 (14.06.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**International application No.  
PCT/JP2005/003747**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

I. The inventions of claims 1-16 relate to a field-emission phosphor where particles of an electron-emitting material are contained inside phosphor particles or included between phosphor particles in close contact with the phosphor particles, its manufacturing method, and a field-emission device using the phosphor.

II. The inventions of claims 17-21 relate to a field-emission device using a light-emitting layer where a phosphor layer and an electron-emitting material layer are formed.

(Continued to extra sheet.)

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No. PCT/JP2005/003747
--

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

Therefore, the above two groups of inventions cannot be considered as a group of inventions so linked as to form a single general inventive concept.

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.<sup>7</sup> C09K11/00, 11/08, H05B33/14

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.<sup>7</sup> C09K11/00-11/89, H05B33/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-234166 A (三星エスディアイ株式会社) 2001.08.28 & US 2001/13591 A1	1-16
A	JP 3-24188 A (住友精化株式会社) 1991.02.01 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2002-138279 A (株式会社東芝) 2002.05.14 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2003-282269 A (植澤 俊一) 2003.05.14 & EP 1489892 A1 & WO 2004/2199 A1	17-21

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27.05.2005

国際調査報告の発送日

14.6.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

4V 3344

渡辺 陽子

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

**第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）**

法第8条第3項（PCT第17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1.  請求の範囲\_\_\_\_\_は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2.  請求の範囲\_\_\_\_\_は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3.  請求の範囲\_\_\_\_\_は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

**第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）**

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

- I. 請求の範囲1—16に係る発明は、電子放出材粒子が蛍光体粒子の内部に含有、あるいは蛍光体粒子間に密着して内包されている電界発光蛍光体、その製造方法、及び、該蛍光体を用いた電界発光素子に関するものである。
- II. 請求の範囲17—21に係る発明は、発光層として、蛍光体層と電子放出材層を積層したものを用いた電界発光素子に関するものである。

以上より、上記2つの発明群が单一の一般的発明概念を形成するように関連している一群の発明であるとは認められない。

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

**追加調査手数料の異議の申立てに関する注意**

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。  
 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。